



Transformation photochimique des sulfonylurées et des organophosphorés sous excitation de complexes aqueux de fer (III) : rôle du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène

Rajae Chahboune

► To cite this version:

Rajae Chahboune. Transformation photochimique des sulfonylurées et des organophosphorés sous excitation de complexes aqueux de fer (III) : rôle du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université Hassan Ier (Settat, Maroc), 2015. Français. NNT : 2015CLF22550 . tel-01229770

HAL Id: tel-01229770

<https://theses.hal.science/tel-01229770>

Submitted on 17 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 2550

UNIVERSITE BLAISE PASCAL (U.F.R. Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

UNIVERSITE Hassan 1^{er}

N° 814

THESE EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DES UNIVERSITES D'HASSAN 1^{ER} (SETTAT, MAROC) ET DE
BLAISE PASCAL (CLERMONT FERRAND, FRANCE)**

Spécialité : Chimie Physique

Par Rajae CHAHBOUNE

**Diplômée du Master 2 professionnel : spécialité : Génie et Gestion de
l'Eau et Environnement**

**Transformation photochimique des sulfonylurées et des
organophosphorés sous excitation de complexes aqueux de fer(III) :
Rôle du fer(II) et du peroxyde d'hydrogène**

Soutenue publiquement le 19 Février 2015 devant la commission d'examen.

Rapporteurs

Prof. Pascal Wong Wah Chung (Univ. Aix Marseille, France)

Prof. Ihya Aitichou (Univ. Ibn Zohr, Agadir, Maroc)

Prof. Jamal Naja (Univ. Hassan 1^{er}, Settati, Maroc)

Examineurs

Prof. El Mouloudi Sabbar (Univ. Chouaib Doukkali, El Jadida, Maroc)

Prof. Hafida Mountacer (Univ. Hassan 1^{er}, Settati, Maroc)

Prof. Mohamed Sarakha (Univ. Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France)

**Ce travail a été entrepris dans la cadre d'un
partenariat Hubert Curien (PHC)**

Volubilis

Projet N° 26718UG ;

2012-2014

**Toute notre reconnaissance pour le soutien financier
de cette thèse.**

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse en France à l'Université Blaise Pascal (Institut de Chimie de Clermont Ferrand, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire), Pr. Mohamed SARAKHA, pour son aide et son appui scientifique. Il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller jusqu'au bout. Ainsi que ma directrice de thèse au Maroc à l'Université Hassan 1er (Sciences de L'Environnement et du Développement, Settati), Hafida Mountacer, pour son soutien tout le long de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens à remercier les rapporteurs pour avoir accepté de participer à l'évaluation de cette thèse : Pr. Ihya AIT AITICHOU (Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc), Pr Pascal WONG WAH Chung (Université Aix Marseille, France), Monsieur le président (Pr. Jamal NAJA ; Université Hassan 1er, Settati, Maroc) et le professeur El Mouloudi SABBAR (Université Chouaib Doukkali, El Jadida).

Je remercie également Anne PIRAM (maître de conférences à l'Université d'Aix Marseille, Laboratoire de Chimie et de l'Environnement), Romina ZABAR (Chercheur, Université de Nova Gorica) et Polonca TREBSE (Professeur à l'Université de Ljubljana) Ainsi que Monsieur Pascal DE SAINTE CLAIRE pour l'excellente collaboration que nous avons eu au sein de leurs équipes respectives.

Au cours de ces années, j'ai fait partie de l'équipe (Micropolluants et Réactivité). Je remercie tous ses membres pour leurs conseils sans oublier les personnes avec qui j'ai partagé ces deux années (Guillaume, Angélica, Margotta, Romain, Aziza, Soumaya, Jeoffrey. Salah, Samira,...). Je leur souhaite à leur tour tout le courage qu'elles m'ont apportée.

J'aimerais tout particulièrement remercier ma chère famille : mes grand-mères, mes grand-pères, mes parents, mon petit frère Med Amine, Hanane, mes sœurs (Nadia, Bouchra) et leurs époux (Mohamed, Taoufik), ma nièce Amira, mon neveu Med Jad, mes tantes (Touria, Saida, Rabiaa, Khadija), mes oncles et leurs petites familles qui m'ont toujours soutenue et encouragée dans la volonté d'effectuer une thèse. Ils ont toute ma reconnaissance et ma gratitude. Ainsi que ma chère amie Falak, mes cousins (Simo, Ilham, Fatima, Hamid, Fadwa, Zineb, Imane, Kenza, Meryem, Otman) pour leur soutien.

Mes derniers remerciements vont à mon cher époux Ilias CHARKI qui a tout fait pour m'aider, qui m'a soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

Sommaire

Introduction générale	9
Chapitre 1 : Bibliographie	13
1. Définition des pesticides	13
2. Utilisation des pesticides	13
2.1. Aperçu historique	13
2.2. Utilisation et cadre réglementaire	14
2.3. Au Maroc.....	14
2.4. En France.....	15
3. Classification des pesticides.....	17
3.1. Classification chimique	17
3.2. Classification biologique	17
4. Impact des pesticides sur l'environnement	20
5. Procédés de traitement des eaux polluées par les pesticides.....	21
5.1. Procédés classiques	21
5.1.1. Procédés biologiques	21
5.1.2. Procédés physico-chimiques	22
5.2. Procédés d'oxydation avancée (AOPs)	23
5.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).....	23
5.2.2. Mise en évidence des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)	26
5.2.3. Génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par AOPs.....	28
5.2.3.1. Procédés de Fenton et Photo-Fenton.....	29
5.2.3.2. Irradiation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	35
5.2.3.3. Irradiation de dioxyde de titane (TiO_2).....	36
5.2.3.4. Irradiation de l'ozone (O_3).....	38
5.2.3.5. Irradiation aux ultrasons.....	39
5.3. Cas d'études de traitement des eaux contaminées par les pesticides.....	40
5.3.1. Cas des sulfonilurées	40
5.3.2. Cas des organophosphorés.....	46
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	52
1. Matériels	52
1.1. Pesticides et réactifs.....	52
1.2. Préparations des solutions	57
1.3. Désoxygénation et saturation en oxygène	57
2. Dispositifs d'irradiation.....	57
2.1. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm	57

2.2.	Irradiation en lumière polychromatique avec un maximum de 365 nm.....	57
2.3.	Photolyse laser nanoseconde	58
2.4.	Irradiation avec un simulateur solaire ou Suntest	60
3.	Techniques d'analyses.....	61
3.1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	61
3.2.	Spectroscopie de fluorescence	61
3.3.	Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)	61
3.4.	Chromatographie en phase liquide couplée à la Chromatographie de masse (LC/MS ²).....	61
3.5.	Mesure du carbone organique total dissous (COT).....	63
4.	Détection des radicaux hydroxyles.....	65
4.1.	Piégeage par la coumarine	65
4.2.	Piégeage par l'acide téréphthalique	66
5.	Évaluation de la toxicité des pesticides étudiés.....	67

Chapitre 3 : Photodégradation induite des sulfonylurées par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)..... 69

1.	Etude cinétique de dégradation des sulfonylurées par excitation du H ₂ O ₂ et du fer	69
1.1.	Propriétés spectroscopiques des sulfonylurées	69
1.1.1.	Spectres d'absorption des sulfonylurées	69
1.1.2.	Evolution du spectre d'absorption en fonction du pH.....	71
1.2.	Dégradation des sulfonylurées par excitation de H ₂ O ₂	77
1.2.1.	Irradiation UV du peroxyde d'hydrogène	78
1.2.2.	Mise en évidence des radicaux hydroxyles sous irradiation continue à 254 nm	80
1.2.3.	Mise en évidence des radicaux hydroxyles sous excitation laser à 266 nm	82
1.2.4.	Comportement photochimique des sulfonylurées par excitation du système H ₂ O ₂ /UV	85
1.2.4.1.	Effet de la concentration initiale du pesticide	87
1.2.4.2.	Effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène.....	88
1.2.4.3.	Effet du pH initial de la solution.....	89
1.2.4.4.	Effet de la présence des ions inorganiques Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	90
1.2.5.	Dégradation des sulfonylurées avec un simulateur solaire (Suntest)	98
1.3.	Dégradation des sulfonylurées par excitation UV du Fe ^{III} /Fe ^{II}	100
1.3.1.	Comportement du complexe de fer (III) aqueux sous irradiation UV.....	100
1.3.2.	Mise en évidence des espèces réactives générées sous irradiation de Fe(OH) ²⁺ ..	101
1.3.2.1.	Etude sous irradiation continue : utilisation de la coumarine	101
1.3.2.2.	Etude par photolyse laser nanoseconde.....	103
1.3.3.	Transformation par excitation sélective du Fe(OH) ²⁺	109
1.3.3.1.	Comportement photochimique du mélange Fe(OH) ²⁺ / sulfonylurée	110
1.3.3.2.	Effet de la présence de 2-propanol.....	112
1.3.3.3.	Effet de la concentration initiale de [Fe(OH)] ²⁺	113
1.3.3.4.	Effet de la concentration d'oxygène.....	115
1.4.	Dégradation des sulfonylurées par excitation UV du Fer (III)/ Fer (II) et du peroxyde d'hydrogène	117

1.4.1.	Effet du mélange Fe(III) /H ₂ O ₂ / sulfonylurée.....	117
1.4.2.	Transformation des sulfonylurées sous irradiation du mélange Fe(II)/Fe(III).....	120
1.4.2.1.	Caractéristiques spectroscopiques du Fe(II)	120
1.4.2.2.	Comportement photochimique du mélange sulfonylurée/Fe(II)	120
1.4.2.3.	Effet du 2-propanol.....	122
1.4.2.4.	Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de Fe(II) sous excitation lumineuse	122
1.4.2.5.	Comportement photochimique du mélange sulfonylurée/ Fe(III) /Fe(II).....	124
1.4.2.6.	Effets de quelques ions inorganiques : cas des ions chlorure	127
1.4.3.	Détermination des constantes de vitesse de réactivité du radical hydroxyle avec les sulfonylurées	129
1.5.	Efficacité du système Fer(II)/Fer(III) pour le traitement de solutions contaminées ...	131
2.	Etude analytique des photoproduits des sulfonylurées	132
2.1.	Analyses LC/ESI/MS ²	133
2.2.	LC/MS ² pour metsulfuron méthyle.....	136
2.2.1.	Identification des produits P1 et P4.....	141
2.2.2.	Elucidation du produit P5	142
2.2.3.	Identification du produit P2.....	145
2.2.4.	Identification du produit P6.....	149
2.2.5.	Identification du produit P3.....	152
2.2.6.	Autres photoproduits : composés hydroxylés	153
2.3.	Cas des autres sulfonylurées.....	160
3.	Toxicité des photoproduits et devenir dans l'environnement	166
4.	Minéralisation du thifensulfuron méthyle par irradiation Fe(III)/H ₂ O ₂	167
5.	Discussion et Mécanisme	168
5.1.	Mécanisme de formation des produits issus des sulfonylurées	172
5.2.	Calculs théoriques	174
5.3.	Mécanisme d'ouverture du squelette triazine.....	180
Chapitre 4 : Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)		186
1.	Dégradation par excitation du [Fe(OH)] ²⁺	186
1.1.	Etude cinétique	186
1.2.	Effet de la concentration initiale de [Fe(OH)] ²⁺	187
1.3.	Effet du peroxyde d'hydrogène	189
1.4.	Dégradation par excitation du système Fe(II)/Fe(III).....	191
1.4.1.	Dégradation par excitation du système Fe(II).....	191
1.4.2.	Dégradation par excitation du système Fe(II)/Fe(III)	192
1.5.	Effet des ions chlorure.....	193
2.	Etude analytique des organophosphorées : Cas du fénamiphos.....	194
2.1.	Etude analytique du système Fe(OH) ²⁺ /fénamiphos	195
2.1.1.	Analyses LC/ESI/MS ²	195

2.1.2.	LC/MS ² du fénamiphos	196
2.1.3.	Identification du produit P1.....	201
2.1.4.	Identification du produit P2.....	202
2.1.5.	Identification du produit P3.....	204
2.1.6.	Identification du produit P4.....	205
2.2.	Discussion et mécanisme	207
Conclusion générale		210
Bibliographie		213

Introduction générale

De nos jours, les pesticides sont employés pour lutter contre les organismes nuisibles dans le but d'augmenter la productivité agricole. Cette utilisation intensive conduit ces composés à se retrouver dans les différents compartiments environnementaux. Dans ces différents milieux, plusieurs processus biogéochimiques sont mis en jeu et déterminent le devenir des pesticides dans l'environnement. Ces processus peuvent être abiotiques ou/et biotiques. Dans le premier cas, ils peuvent être de nature physique (volatilisation, adsorption par le sol, lessivage ...) ou chimique (hydrolyse, photo-dégradation...) alors que dans le second cas, il peut s'agir de l'absorption et de la métabolisation par les différents microorganismes du milieu naturel.

Parmi les processus d'intérêt qui conduisent au devenir des pesticides dans l'environnement, nous pouvons rencontrer les réactions photochimiques. Cette dégradation peut être de deux types : directe ou induite. La transformation directe est obtenue lorsque le polluant absorbe lui-même une partie de la lumière solaire (phototransformation directe) en mettant en jeu les états excités du substrat. La transformation induite est observée si ce sont d'autres composés présents dans le milieu qui absorbent la lumière solaire et amorcent la dégradation du polluant. Celle-ci peut intervenir par l'intermédiaire d'espèces réactives, de processus de transfert d'énergie et/ou de transfert d'électrons (photo-transformation induite ou sensibilisée). La phototransformation induite via la production d'espèces réactives fait souvent intervenir les radicaux hydroxyles qui sont capables d'oxyder de nombreux composés organiques avec des constantes de vitesse élevées. Ces entités sont capables de dégrader les polluants organiques de manière générale jusqu'à une minéralisation complète. Les techniques permettant la production de ces radicaux sont regroupées sous l'appellation **Procédés d'Oxydation Avancée (AOPs)**.

Les traitements par oxydation avancée (AOPs) génèrent des espèces réactives, à fort pouvoir oxydant, par ajout d'autres éléments dits inducteurs comme l'ozone, le dioxyde de titane, le fer(III), ...etc. La combinaison de la lumière solaire avec ces différents inducteurs rend le système très attractif par rapport à son coût mais également par

rapport à sa mise en place. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux réactions susceptibles de se produire en milieu aquatique en présence de Fer(III) et sous excitation lumineuse. En effet, le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre et le métal de transition le plus abondant. Il se retrouve à la fois dans les roches, le sol et le milieu aquatique et ceci dans des proportions non négligeables. Il peut donc, sans aucun doute, être impliqué dans différents processus physico-chimiques et notamment les réactions photo-induites qui vont nous concerner dans le cadre de cette thèse. L'objectif majeur du travail est de comprendre le rôle réel joué par les espèces de fer dans le milieu au point de permettre la dégradation totale voire la minéralisation partielle ou totale. Il se positionne dans la continuité des travaux réalisés, depuis plusieurs années, au sein de l'équipe de Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. L'étude a été menée sur deux types de familles de pesticides : les sulfonylurées et les organosphosphorés. Dans le cas de la première famille, nous nous sommes intéressés au thifensulfuron méthyle, metsulfuron méthyle et cinosulfuron alors que dans le cas de la deuxième famille au fénamiphos et l'azinphos méthyl.

Ce manuscrit est présenté sous la forme de quatre chapitres :

- Le premier chapitre concerne la partie bibliographique au sein de laquelle nous avons donné l'historique des pesticides et notamment les composés de types sulfonylurées et organophosphorés et nous avons rappelé les principes de base des réactions permettant la formation des radicaux hydroxyles.
- Le second chapitre est réservé à la description des matériels et des méthodes expérimentales.
- Le troisième chapitre (la partie la plus importante de la thèse) est dédié à la phototransformation des composés sulfonylurées par excitation UV (et solaire) du peroxyde d'hydrogène et de complexe de fer(III) aqueux.
 - Dans un premier temps, nous avons étudié l'efficacité de la dégradation des substrats par le peroxyde d'hydrogène afin de montrer l'efficacité du processus pour la dégradation des pesticides en générale, et sur les sulfonylurées en particulier. Il a représenté un travail préliminaire mais essentiel pour l'étude de la dégradation photoinduite par le complexe de fer(III) aqueux.
 - dans un second temps, nous avons présenté de manière succincte le comportement du système $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ seul sous excitation à 365 nm dans le but de

mettre en évidence et de quantifier les espèces réactives mises en jeu sous irradiation lumineuse et qui seront responsables de la dégradation des substrats organiques.

- Dans une troisième partie, nous avons analysé de manière détaillée le processus de dégradation des différentes sulfonylurées par excitation du $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ en apportant une grande attention aux conditions expérimentales (pH, concentration du photoinducteur, concentration du substrat organique, concentration d'oxygène moléculaire dissous..) permettant la dégradation efficace du polluant. L'objectif principal de l'étude est d'atteindre une dégradation totale voire une minéralisation avec la quantité la plus faible possible de complexes aqueux de fer(III). Dans cette partie, nous allons nous intéresser au rôle de l'espèce du Fe(II) dans le processus photocatalytique permettant la régénération du Fer(III) et la formation continue d'espèces réactives à savoir les radicaux hydroxyles.

- La quatrième partie est consacrée à l'élucidation des photo-produits issus de la transformation photoinduite des sulfonylurées. Celle-ci a pu être menée par une analyse détaillée et fine des spectres de masse obtenus par LC/MS et LC/MS². Tous les processus de fragmentation ont été élucidés afin de valider la structure chimique des différents composés formés.

- La cinquième et la dernière partie est consacrée à la discussion et aux mécanismes de dégradation des sulfonylurées par les radicaux hydroxyles. Certains processus ont été consolidés par des calculs théoriques au niveau B3LYP/6-31G(d,p). Un mécanisme général a été ainsi proposé pour la dégradation des sulfonylurées par les radicaux hydroxyles.

- Le quatrième chapitre est consacré à une étude cinétique succincte de la phototransformation des organophosphorés par le complexe aqueux de fer(III) et à une étude analytique détaillée suite à l'analyse des spectres MS² et des processus de fragmentation. Un mécanisme de transformation est ainsi proposé sur la base des résultats obtenus.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1

Bibliographie

Chapitre 1 : Bibliographie

Ce chapitre est consacré à une présentation globale et succincte des pesticides : leurs définitions, leurs usages, leurs réglementations ainsi que leurs impacts sur la santé et sur les différents compartiments de l'environnement. Il a pour objectif de justifier les contours de l'activité de recherche menée pendant la thèse.

1. Définition des pesticides

Le terme Pesticide est récent et il est emprunté à la langue anglaise. Il date de 1959 et il est composé de pest « insecte ou plante nuisible, parasite » et de -cide, du latin caedere « frapper, abattre, tuer » [1]. Il est devenu au XX^{ème} siècle le terme générique utilisé pour désigner toutes les substances naturelles ou de synthèse capables de contrôler, d'attirer, de repousser, de détruire ou de s'opposer au développement des organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) [2]. Ces derniers sont considérés comme indésirables pour l'agriculture, l'hygiène publique (par exemple les cafards dans les habitations), la santé publique (les insectes parasites ou vecteurs de maladies tels que le paludisme et les bactéries pathogènes de l'eau), la santé vétérinaire ainsi que les surfaces non-agricoles (routes, aéroports, voies ferrées, réseaux électriques...) [3]. Dans la réglementation, il existe deux termes qui désignent les pesticides:

- Produits phytopharmaceutiques : appliqués sur les aires de culture végétale dans le but de protéger les végétaux [4].
- Produits biocides : ils sont destinés à lutter contre les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre par une action chimique ou biologique.

Il existe aussi plusieurs autres termes qui désignent les pesticides: produits phytosanitaires, produits de protection des plantes ou produits antiparasitaires. Ces termes dépendent de la nature et l'action des substances actives de ces composés.

2. Utilisation des pesticides

2.1. Aperçu historique

L'utilisation des pesticides en agriculture remonte à l'antiquité. Elle a constitué un progrès considérable dans la maîtrise et le contrôle des ressources alimentaires ainsi que dans la limitation de la propagation des maladies parasitaires. Au fil du temps, des

moyens artificiels ont été mis en place pour contrôler la prolifération des espèces nuisibles envers les cultures [5]. Le soufre a été utilisé en Grèce antique, l'arsenic a été utilisé comme insecticide contre les rongeurs [6]. Les propriétés insecticides du tabac ont été utilisées en 1763 par des arboriculteurs de Montreuil afin d'éliminer les pucerons qui avaient envahis leurs pêchers [5]. Au XIXème siècle, les pesticides ont été de plus en plus utilisés. Des composés inorganiques ont été également commercialisés comme fongicides. Ils sont à base de la bouillie bordelaise (un mélange de sulfate de cuivre et de chaux), qui permet de lutter contre certaines maladies cryptogamiques comme la cloque du pêcher ou le mildiou (champignon parasite de la vigne et de la pomme de terre) [6]. Autour des années 1930, la chimie organique de synthèse a connu un développement très important à cause de la famine que l'humanité a connue. Ainsi, de nouveaux composés organiques ont été mis au point comme les organochlorés puis les composés organophosphorés. En 1874, Zeidler synthétise le DDT (dichlorodiphényltrichloro-éthane) dont Müller établit les propriétés insecticides en 1939. En 1944, l'herbicide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4-D), copié d'une hormone de croissance de plante et encore fréquemment employé de nos jours, est synthétisé. Depuis, la chimie n'a cessé de proposer de nouvelles molécules. En 1950-1955, les herbicides de la famille des urées substituées (linuron, diuron) apparaissent, suivis peu après par les triazines. Et dans les années 70, des fongicides du type imidazole et triazole apparaissent. Ils représentent actuellement le plus gros marché des fongicides. Puis dans les années 1970-80 des insecticides pyréthrinoïdes dominent pour leur part le marché des insecticides.

Ce domaine a connu une diversification très importante dans le but d'élaborer des biocides pour l'industrie textile et du bois, pour les usages domestiques, pour l'entretien des routes et pour une utilisation dans le domaine de la médecine.

2.2. Utilisation et cadre réglementaire

2.3. Au Maroc

Le domaine d'utilisation des pesticides au Maroc concerne principalement :

- L'usage agricole pour la protection des cultures, de la forêt et les grandes luttes contre les moineaux, les rongeurs et le criquet pèlerin.

- La santé publique pour la désinfection, la désinsectisation et la dératisation.
- La santé animale pour l'hygiène des locaux et la protection des animaux contre certains insectes.

De 1980 à 1990, 70 % de la consommation en pesticides est assurée par les importations alors que le reste est assuré par une formulation locale. Cette consommation globale est passée de 7085 tonnes en 1980 à 9394 tonnes en 1990. Au cours de cette période, les importations ont connu un taux de croissance annuel moyen estimé à 9 % en quantité et à 17 % en valeur. Entre 1987 et 1993, la consommation totale en produits finis et prêts à l'emploi est passée de 5965 tonnes à 8033 tonnes. Ces consommations correspondent à une quantité totale de matières actives, estimée à 2601 tonnes en 1987 et à 3499 tonnes en 1993 dont 3 à 4 % sont utilisés dans la formulation locale de certains produits. Au cours des dernières années, le Maroc a importé annuellement une moyenne de 9000 tonnes de produits finis. La fluctuation de la consommation des pesticides au Maroc, demeure largement tributaire des conditions climatiques [7].

Les principaux textes juridiques qui portent sur l'utilisation des pesticides à usages agricoles correspondent d'une part aux textes juridiques réglementant les pesticides à usage agricole et d'autre part aux textes juridiques portant sur la protection et la mise en valeur de l'environnement.

Le Maroc a réglementé le secteur des pesticides en 1922 avec une assise juridique de base : le Dahir du 2 décembre 1922. Ce dernier concerne le règlement sur l'importation, le commerce, la détention et l'usage des substances vénéneuses. En 1953 vient l'arrêté Viziriel du 9 septembre 1953, réglementant le commerce des substances et des préparations phytosanitaires, promulgué dans le bulletin officiel du 16 Novembre 1953.

2.4. En France

En 2008, 78600 tonnes des substances actives ont été vendues pour des usages agricoles et 10 % pour les usages non agricoles (entretien des infrastructures routières et ferroviaires, des espaces verts, des trottoirs, jardinage, traitement des locaux...). Malgré une nette baisse de la consommation, la France demeure le premier pays consommateur de pesticides en Europe et le quatrième au niveau mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon (Tableau 1.1). La superficie agricole utilisée comprend

18278248 hectares de terres arables, 9963000 hectares de surfaces toujours en herbe, 867437 hectares de vignes et 193263 hectares de cultures fruitières [6].

<i>Années</i>	<i>1999</i>	<i>2002</i>	<i>2004</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>
Fongicides et Insecticides	63021	44400	37200	36919	39163
Acaricides	3612	2300	2400	2100	1254
Herbicides	42462	28800	26100	26808	27248
Divers	11407	8000	10400	11428	10912
<i>Total</i>	120502	83500	76100	77255	78578

Tableau 1.1 : Evolution du Tonnage des substances actives phytosanitaires en France (En Tonnes).

En France, l'utilisation des pesticides est réglementée par plusieurs textes législatifs européens :

- La directive 91/414/CEE : elle concerne la mise sur le marché de produits phytopharmaceutiques. Ces derniers ne peuvent pas être utilisés ou placés sur le marché sans autorisation préalable. Un système mis en place au sein duquel la Communauté Européenne évalue les substances actives utilisées dans les produits phytopharmaceutiques et les états membres évaluent et autorisent les produits phytopharmaceutiques , au niveau national [8].
- Le règlement (CE) n° 1107/2009 qui concerne la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, publié le 24 novembre 2009, remplace la directive 91/414/CEE. Il est destiné à rationaliser les procédures d'autorisation des produits phytopharmaceutiques au niveau national et entérine le rôle de l'autorité européenne de sécurité des aliments (European Food Safety Authority, EFSA) dans les évaluations au niveau européen.
- Le règlement (CE) 396/2005 : il couvre toutes les questions relatives aux limites maximales de résidus (LMR) pour les résidus de pesticides dans l'alimentation humaine et animale. Ce règlement couvre en outre la surveillance et le contrôle des résidus de

pesticides qui pourraient être présents dans les produits d'origine végétale et animale suite à leur utilisation en tant que produits phytopharmaceutiques.

3. Classification des pesticides

3.1. Classification chimique

Dans cette classification, les pesticides sont regroupés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. On distingue tout d'abord les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques [9]:

- les pesticides inorganiques : ils sont principalement utilisés pour la gestion des nuisibles. A titre d'exemple, on trouve le soufre, l'arséniate de plomb, le mélange de cuivre et de chaux, le tétraborate de sodium, le chlorate et les composés à base de mercure. L'essentiel des pesticides inorganiques sont les fongicides à base de soufre et de cuivre sous diverses formes dont la plus utilisée est la bouillie bordelaise employée pour traiter la vigne, les arbres fruitiers, la pomme de terre et de nombreuses cultures maraîchères [10].

- Les pesticides organométalliques : Ils utilisés comme fongicides. Ce sont des complexes entre un métal tel que le Zinc et des entités organiques comme un anion organique de type dithiocarbamate.

- Les pesticides organiques : Ils représentent la catégorie la plus utilisée. Ils appartiennent à différentes familles ou classes chimiques: Sulfonylurées, Organochlorés, Organophosphorés, Pyréthriinoïdes, Carbamates, Thiocarbamates

Le Tableau 1.2 présente les principales familles chimiques et quelques exemples de pesticides.

3.2. Classification biologique

Les pesticides ont été également classés selon leur utilisation et selon leurs cibles. Ainsi, nous rencontrons :

- Les fongicides qui tuent les champignons ou inhibent leur croissance.
- Les insecticides qui tuent les insectes ou préviennent leur développement.
- Les herbicides qui tuent les adventices (mauvaises herbes).

- Les bactéricides qui sont employés pour tuer les bactéries.
- Les nématicides qui tuent les nématodes.

Ces composés, étant donnée leur action, sont donc utilisés pour soigner ou prévenir les maladies. Ce sont donc des pesticides au sens strict du terme.

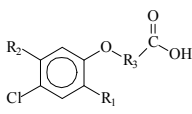

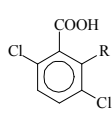
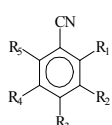
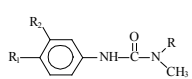
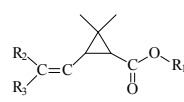
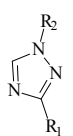
Famille chimique	Exemples	Classe	Famille chimique	Exemples de	Classe
Phénoxy-carboxyliques 	MCPA 2.4-D	Herbicides Herbicides	Sulfonylurées $R_1-SO_2-NH-CO-N \begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix}$	Chlorsulfuron Metsulfuron-méthyl	Herbicides Herbicides
Triazines 	Atrazine Simazine	Herbicides Herbicides	Carbamates $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} N-CO-O-R_1$	Chlorprophame Aldicarbe Propamocarbe	Herbicides Insecticides Fongicides
Acides aromatiques 	Dicamba	Herbicides	Thioarabamates $\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} N-C \begin{matrix} S \\ \end{matrix} S-R_1$	Thirame Triallate	Fongicides Herbicides
Benzonitriles 	Bromoxynil Dichlobenil	Herbicides Herbicides	Organophosphorés $R_1-P \begin{matrix} X \\ \\ R_3 \end{matrix} R_2 \quad X = O, S$	Dichlorvos Malathion Foséthyl	Insecticides Insecticides Insecticides
Phénylurées 	Isoproturon Diuron Linuron	Herbicides Herbicides Herbicides	Organochlorés $R-Cl$	DDT Lindane	Insecticides Insecticides
(Amino)-phosphonates $R_1-P \begin{matrix} O \\ \\ OH \end{matrix} CH_2-R_2-CH \begin{matrix} R_3 \\ \end{matrix} COOH$	Glufosinate Glyphosate	Herbicides Herbicides	Pyréthrinoïdes 	Deltaméthrine Perméthrine Cyperméthrine	Insecticides Insecticides Insecticides
S-triazoles 	Aminotriazole Tétraconazole	Herbicides Fongicides			

Tableau 1.2 : Les principales familles chimiques et quelques exemples de pesticides.

4. Impact des pesticides sur l'environnement

L'usage des pesticides a permis d'améliorer les rendements de production agricole et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'augmentation de la population mondiale. Malheureusement, une partie des pesticides appliqués n'atteint pas sa cible. Elle se trouve dispersée dans l'environnement par évaporation, par envol à partir des plantes ou sols traités ou bien par dissémination par le vent tout en altérant la qualité de l'air [11]. Les pesticides retombent ainsi avec des pluies sur les sols [12, 13] et sur les plans d'eau d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par ruissellement et infiltration [13-15]. Donc ces pesticides sont à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine les eaux naturelles.

Ces pesticides ont incontestablement des effets néfastes sur l'environnement. Leur toxicité est liée à leur structure moléculaire en prenant en compte leur mode d'action, de leur persistance dans le temps et de leurs sous-produits de dégradation. Ces derniers peuvent être plus toxiques ou moins dégradables que la molécule mère. En définitif la dégradation de la qualité des eaux contaminées par les composés organiques présente un problème mondial. Reconnaisant la gravité d'un tel scénario, le programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a créé en 1998 un comité inter-gouvernemental pour élaborer un instrument international juridiquement contraignant sur les Polluants Organiques Persistants (POPs). Ces négociations ont abouti le 23 mai 2001 à l'adoption de la convention de Stockholm sur les composés chimiques toxiques [16].

Lorsqu'une eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire afin de protéger l'environnement. Il existe des procédés classiques d'élimination des pesticides (biologiques et physico-chimiques) ou bien procédés d'oxydation avancée dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont de puissants oxydants. Ces radicaux sont capables de décomposer la plupart des produits organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en dioxyde de carbone, en eau et en ions inorganiques (minéralisation).

5. Procédés de traitement des eaux polluées par les pesticides

La production d'eau potable à partir d'eaux souterraines, l'épuration des eaux usées urbaines et industrielles ou même la production d'eau pour les besoins des industriels nécessitent des méthodes de traitement constituées de plusieurs étapes telles que les méthodes physiques, physico-chimiques et biologiques. L'épuration des eaux usées urbaines est principalement obtenue par différents procédés biologiques. Ces derniers peuvent également être utilisés, et ceci à faible coût, pour les eaux industrielles. Cependant, ces procédés ne sont pas applicables, de manière efficace, si les effluents à traiter contiennent des substances non biodégradables et/ou toxiques pour les organismes. Dans ce cas, d'autres méthodes de traitement peuvent être envisagées afin d'augmenter la biodégradabilité de la pollution organique et/ou diminuer la toxicité des effluents.

5.1. Procédés classiques

5.1.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines [17]. Ils comprennent deux types de procédé:

- Des procédés biologiques intensifs, dont le principe est de localiser sur des surfaces réduites et d'intensifier les phénomènes de transformation et de destruction des matières organiques que l'on peut observer dans le milieu naturel. Ces procédés sont: les lits bactériens et disques biologiques [18], les boues activées [19], les techniques de biofiltration ou filtration biologique accélérée [20].
- Des procédés biologiques extensifs, qui réalisent l'épuration à l'aide de cultures fixées sur support fin ou encore à l'aide de cultures libres [21] (lagunage naturel, lagunage à macrophyte, lagunage aéré) ou cultures fixées [22] (infiltration, percolation, filtre planté à écoulement vertical, filtre planté à écoulement horizontal).

Les eaux polluées peuvent subir une biodégradation quand elles présentent un rapport $DBO_5/DCO > 0,5$. Par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0,2. Ce rapport est appelé le degré de dégradation biochimique, il sert à mesurer la

dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro [23].

5.1.2. Procédés physico-chimiques

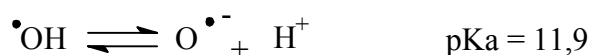
Les procédés physico-chimiques transforment les produits bruts par un ajout de substances permettant de changer les caractéristiques physiques et/ou chimiques des mélanges [24]. Ces procédés utilisent des transformations par échange d'ions [25], par séparation liquide-solide [26], des techniques membranaires [27] ou par des techniques d'adsorption [28]. Ils nécessitent des traitements ultérieurs, telle qu'une séparation de phase par déshydratation (séchage, incinération) ou par réaction chimique [24].

Plusieurs autres procédés peuvent également être envisagés afin de réduire la teneur en composés organiques (pesticides) par exemple dans les effluents et surtout réduire le coût du traitement. Ils sont basés sur la production d'espèces réactives très oxydantes permettant la dégradation des composés cibles. Ils sont ainsi principalement basés sur une chimie radicalaire. Ces procédés font souvent intervenir les radicaux hydroxyles qui sont capables d'oxyder presque toutes les molécules organiques avec des constantes de vitesses élevées ($>10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Les techniques permettant la production de ces radicaux sont regroupées sous le terme Procédés d'Oxydation Avancée (AOPs).

5.2. Procédés d'oxydation avancée (AOPs)

5.2.1. Réactivité des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant. Il représente l'espèce réactive ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (Tableau 1.3). Son potentiel d'oxydation est évalué à 2,80 V. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'oxyder quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux [29]. Dans la chimie atmosphérique, il joue un rôle essentiel. Il est par exemple considéré comme le détergent de l'atmosphère vue sa réactivité avec la plupart des polluants. Le radical $\cdot\text{OH}$ présente un équilibre avec la forme $\text{O}^{\bullet-}$ avec un pKa estimé à 11,9 [30].



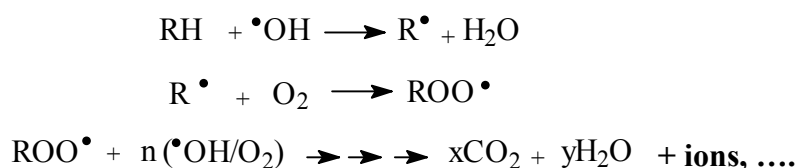
Dans la majorité des situations, c'est la forme acide qui prédomine dans le milieu et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile.

Oxydant	Pouvoir oxydant, E° (V/ENH)
F_2	3,03
$\cdot\text{OH}$	2,80
O^\bullet	2,42
O_3	2,07
H_2O_2 (milieu acide)	1,78
HO_2^\bullet	1,70
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Tableau 1.3 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.

La réactivité du radical hydroxyle a été largement étudiée et il a été montré qu'elle peut s'effectuer selon trois modes d'action différents [31]:

- Un arrachement d'un atome d'hydrogène : cette réaction se fait au niveau des chaînes hydrocarbonées saturées sur lesquelles des sites radicalaires sont ainsi formés. Ces sites sont attaqués ensuite par l'oxygène moléculaire permettant la formation du radical peroxyde [31]. Cette réaction permet ensuite d'initier les réactions de dégradation du polluant organique et ceci jusqu'à une minéralisation complète [31, 32] :



- Une addition électrophile sur une liaison non saturée : cette réaction permet la formation des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle quand il s'agit d'un noyau aromatique [23]. Dans tous les cas, l'étape primaire est la formation d'un radical de courte durée de vie dont la réaction avec l'oxygène moléculaire est importante. Celle-ci représente encore une étape d'initiation pour la dégradation totale et la minéralisation des solutions (Schéma 1.1).

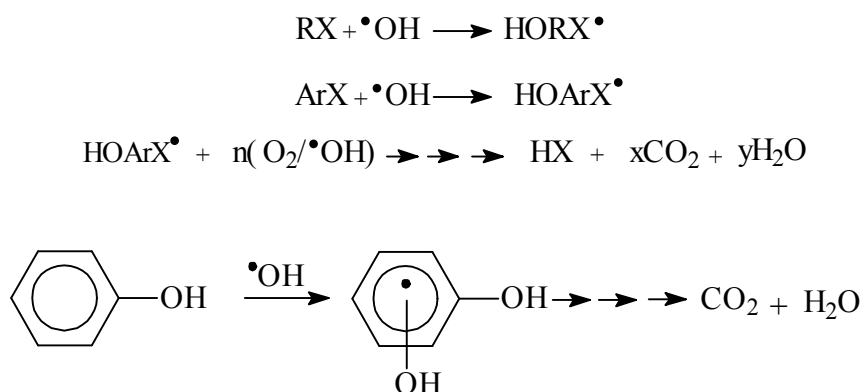
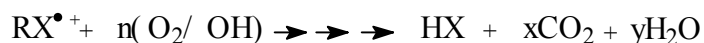
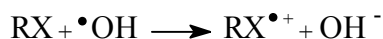


Schéma 1.1 : Addition électrophile du radical hydroxyle.

- Un transfert d'électrons : ce processus conduit dans un premier temps à la formation d'un radical cation au niveau du polluant organique mais le résultat global est souvent comparable à celui obtenu dans le cas d'un arrachement d'un atome d'hydrogène (Schéma 1.2).



Avec X : -OH; -NH₂.....

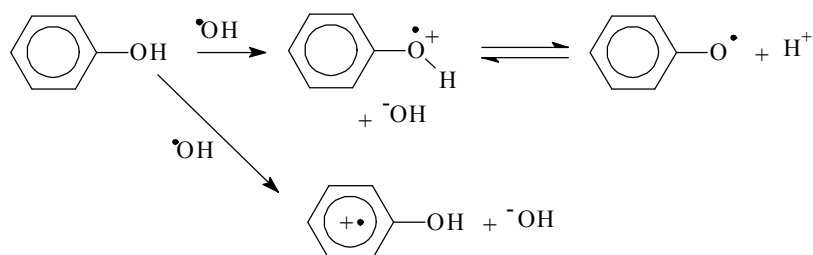


Schéma 1.2 : Transfert d'électron.

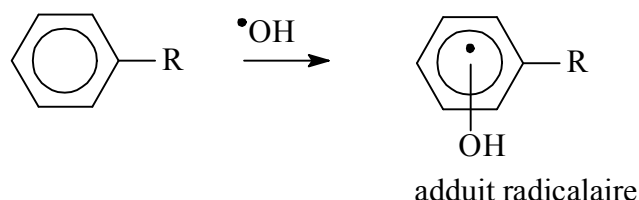
Les radicaux ($\bullet OH$) réagissent sur les polluants organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [33]. La détermination de ces constantes permet d'évaluer l'efficacité du procédé d'oxydation avancée. De nombreuses études ont été menées pour prévoir les taux d'oxydation des polluants organiques en solutions aqueuses, Wojnárovits et al. ont cité plusieurs cas d'études comme le montre le tableau 1.4 suivant [34]:

Composé organique	$k_{OH}, \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
$\bullet OH$	$1,0 \times 10^{10}$
Phénol	$8,41 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,6 \times 10^9$
Bromobenzène	$5,0 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,5 \times 10^9$
Ion de p-Nitrobenzoate	$2,6 \times 10^9$
Ion de p-Chlorobenzoate	$5,0 \times 10^9$
Acétophénone	$5,2 \times 10^9$

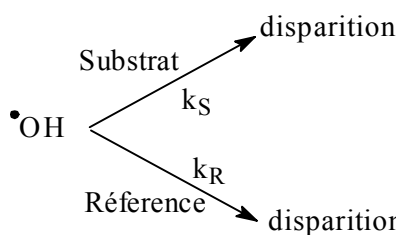
Tableau 1.4 : Constante de vitesse du radical hydroxyle avec certaines molécules organiques.

H. Gallard et al. ont effectué une étude cinétique de dégradation de l'atrazine dans l'eau par le système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (réaction de Photo Fenton) comme modèle où ils ont évalué la constante de vitesse à environ $3,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [35]. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de ces constantes de vitesse. Elles sont de deux types :

- Une méthode directe : celle-ci ne peut être entreprise que si le suivi du produit de la réaction peut être effectué en fonction du temps. Etant donnée la vitesse élevée de la réaction, des études par des techniques spectroscopiques résolues en temps (sur une échelle de la nanoseconde par exemple) sont nécessaires. Dans le cas du chlorophénol et du metsulfuron methyl, la formation de l'adduit radicalaire a pu être suivie dans le domaine 350-400 nm [36, 37]:



- Une méthode indirecte : elle met en jeu des réactions compétitives impliquant deux composés, le substrat étudié et un composé de référence pour lequel la constante de vitesse, k_R , est connue avec précision [29,34]. La dégradation des deux composés est assurée par les radicaux hydroxyles et la variation de concentration au cours du temps permet d'atteindre la constante de vitesse, k_S , du substrat étudié.



5.2.2. Mise en évidence des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$)

La mise en évidence de la formation des radicaux hydroxyles n'est pas une tâche facile étant donné que la réactivité de ce radical est très élevée (durée de vie courte). De plus, il absorbe dans l'ultra-violet à des longueurs d'onde inférieures à 220 nm rendant ainsi sa détection directe délicate même avec des systèmes performants. La

confirmation de sa formation dans un processus donné, sélectif et quantitatif, peut être obtenue en détectant les produits issus de sa réactivité. Deux méthodes spectroscopiques sont très connues dans ce domaine.

- La résonance paramagnétique électronique (RPE) : c'est une technique de choix pour mettre évidence la formation d'espèces paramagnétiques stables au sein de la solution. Cependant, puisque le radical hydroxyle présente une durée de vie courte, il doit être piégé pour générer une espèce stable. Le piège le plus utilisé est le 5,5-diméthylpyrrolidone-N-oxyde (DMPO). Ce dernier réagit avec les radicaux hydroxyles formés sous irradiation pour former un radical stable type nitroxy [38]. La détection de ce dernier conduit à l'apparition d'un signal caractéristique de type quadruplet avec les intensités 1-2-2-1 à cause des couplages identiques avec l'atome d'azote et l'atome d'hydrogène (Schéma 1.3).

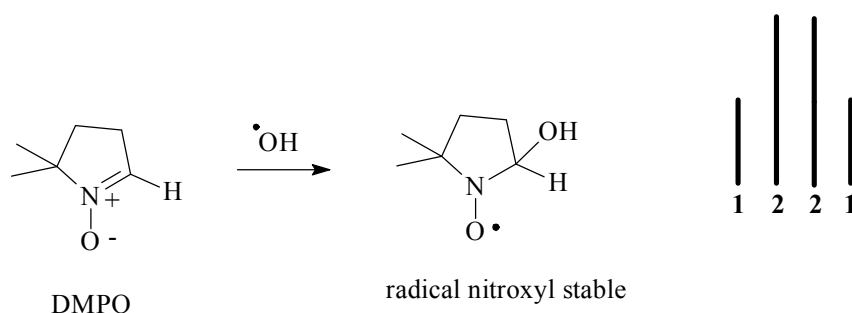


Schéma 1.3 : Processus de piégeage du radical hydroxyle par le DMPO.

- La spectroscopie de fluorescence : étant donnée sa très grande sensibilité, cette méthode spectroscopique permet la détection de quantités très faibles de radicaux hydroxyles. Elle repose sur la capture du radical hydroxyle (instable) pour générer un composé très stable et très fluorescent à partir d'un piège non ou peu fluorescent. Les pièges les plus utilisés pour ce type de réaction sont : la coumarine et l'acide téréphthalique. Le premier génère la 7-hydroxy-coumarine alors que le second conduit à l'hydroxy-téréphthalique, tous les deux très fluorescents (Schéma 1.4) [39].

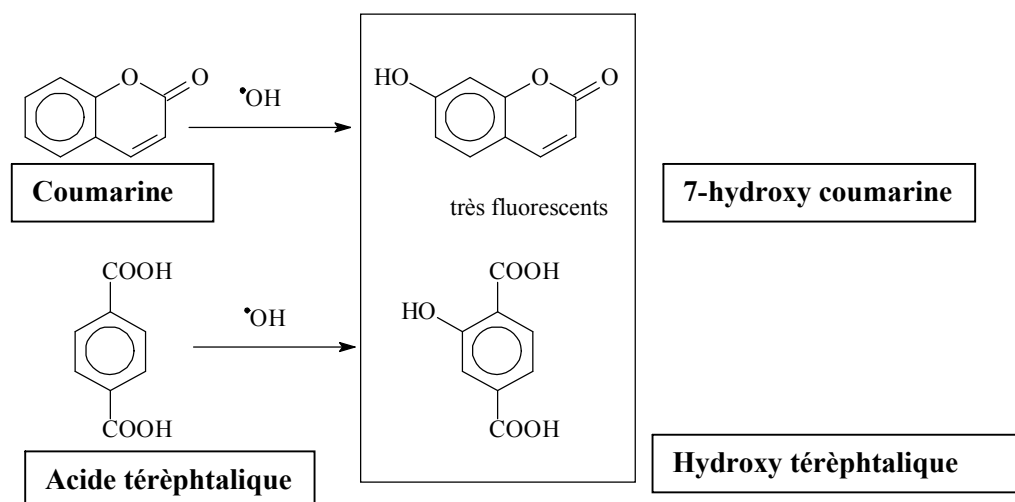


Schéma 1.4 : Capture du radical hydroxyle (instable) pour générer un composé très stable et très fluorescent à partir d'un piège non ou peu fluorescent.

5.2.3. Génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par AOPs

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [40] par les procédés d'oxydation avancée. Ils utilisent les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) pour transformer les composés les plus récalcitrants en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques. En 1987, ces procédés ont été définis par Glaze, comme des procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire [41]. Pour atteindre ces objectifs, les radicaux hydroxyles doivent être produits en continu par plusieurs réactions chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ils ont l'avantage d'être combinés avec des traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [42]. Les différents travaux de recherche qui ont démarré au début des années 80 ont conduit à développer de nombreux procédés d'oxydation avancée : $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, procédés Fenton et assimilés : $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, et photocatalyse hétérogène au dioxyde de titane par exemple (tableau 1.5).

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{III}}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ (Fe^{III}) UV	Photo-Fenton
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide, sonochimie (ultrasons)

Tableau 1.5: La classification des procédés d'oxydation avancée [42].

Cependant, seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à $5,0 \text{ g L}^{-1}$ peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. De ce fait, les eaux usées avec de grandes masses polluantes doivent être traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure 1.1 [40, 43] .

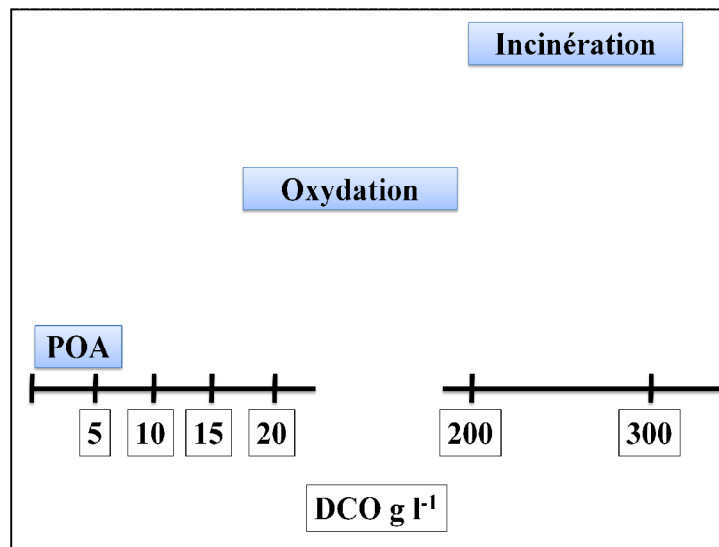
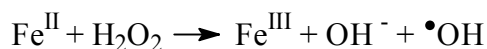


Figure 1.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [40].

5.2.3.1. Procédés de Fenton et Photo-Fenton

Le procédé de Fenton a été découvert en 1894 par Henry John Horstman Fenton [44]. Cette découverte a fait l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine

du traitement de l'eau. Ce procédé permet la production des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de fer (Fe^{II}) selon la réaction suivante [45]:



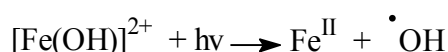
Les radicaux hydroxyles attaquent les composés organiques et provoquent leur dégradation jusqu'à la minéralisation [46]. L'avantage d'utiliser le fer(II) et le peroxyde d'hydrogène est qu'ils sont des réactifs peu chers et ne présentent aucun danger pour l'environnement. Le grand inconvénient de cette réaction est la constante de vitesse très faible (environ $63 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) qui implique l'utilisation de grandes quantités de réactifs. De plus, la production de plusieurs autres espèces réactives et qui conduisent dans certains cas, à la diminution de la concentration stationnaire des radicaux hydroxyles par piégeage (Tableau 1.6).

Réactions	Constantes de réaction
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$	$K_1 = 2.9 \times 10^{-3}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	$K_2 = 7.62 \times 10^{-7}$
$2[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$	$K_{2,2} = 0.8 \times 10^{-3}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$KI_1 = 3.1 \times 10^{-3}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$KI_2 = 2.0 \times 10^{-4}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$k_c = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$k_c = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$k_o = 63.0^*$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^-$	$k_1 = 3.0 \times 10^8^*$
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$k_2 = 3.3 \times 10^7^*$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$	$k_3 = 1.2 \times 10^6^*$
$[\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$	$k'_3 = 1.0 \times 10^7^*$
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k_4 < 1 \times 10^3^*$
$\text{Fe}^{\text{III}} + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{O}_2$	$k'_4 = 5 \times 10^7^*$
$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+$	$k_5 = 1.58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$k'_5 = 1 \times 10^{10}^*$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_6 = 8.3 \times 10^5^*$
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k_7 = 9.7 \times 10^7^*$
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_8 = 0.71 \times 10^{10}^*$
$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet -} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_9 = 1.01 \times 10^{10}^*$
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10} = 5.2 \times 10^9^*$

Tableau 1.6: Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysé par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$.

* : Constantes de second ordre en $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Afin d'utiliser des quantités très faibles de fer ferreux, sa régénération in situ est une méthode très prometteuse pour une production en continue des radicaux hydroxyles. Cette réflexion est à la base du procédé Photo-Fenton. Ce dernier associe la lumière UV ou solaire à la réaction de Fenton. De nombreuses études ont montré que l'irradiation UV du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ permet l'augmentation du taux de dégradation de nombreuses substances organiques telles que des dérivés phénoliques [47, 48], le métolcarb, les sulfonylurés [49, 50], les organochlorées (2,4-DCP and 2,4-D) [51], les chlorobenzènes et les phénylurées [35]. Le procédé a également montré son efficacité lors du traitement de solutions contenant des produits pharmaceutiques carbamazepine, flumequine, ibuprofen, ofloxacin, et sulfamethoxazole [52]. L'effet de la lumière UV est donc très bénéfique et il est attribué à la régénération du Fe^{2+} via l'excitation solaire (ou artificielle) de l'espèce Fe^{3+} . Cette dernière se trouve en solution sous la forme du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (ou $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$) [53]:



L'utilisation du fer ferrique seul, a également montré son efficacité dans le processus de dégradation des polluants organiques [54, 55]. De nombreuses études ont montré qu'une solution diluée de polluants peut être complètement minéralisée avec ce procédé en utilisant des concentrations en Fer(III) voisine de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Cependant, l'utilisation de ce composé seul présente plusieurs limites à cause des différentes espèces présentes dans la solution et qui dépendent du pH et de la concentration initiale.

En effet, le Fer(III) inorganique dans une eau se trouve sous forme de sel de nitrate, de perchlorate, chlorure ou sulfate. Les espèces qui peuvent être présentes sont : Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe_2O^{4+} (les molécules d'eau complétant la sphère de coordination sont omises pour des raisons de simplicité) [56]. Flynn en 1984 a décrit le mécanisme d'hydrolyse des sels ferriques en solution aqueuse, suivant quatre étapes [56]:

- la formation d'espèces de bas poids moléculaire : Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; qui sont des monomères , et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe_2O^{4+} , qui représentent des dimères,
- la formation de structures polymères,

- la précipitation du Fe^{3+} sous forme d'oxyde et d'hydroxyde [56, 57].

L'influence du pH est liée aux équilibres de dissociation, qui assure la répartition des différentes espèces de Fer(III). En solution aqueuse et dans un domaine de $\text{pH} < 5$, les formes présentes sont les espèces de bas poids moléculaires et ceci selon la concentration de la solution préparée de Fer(III) (figure 1.2) [58].

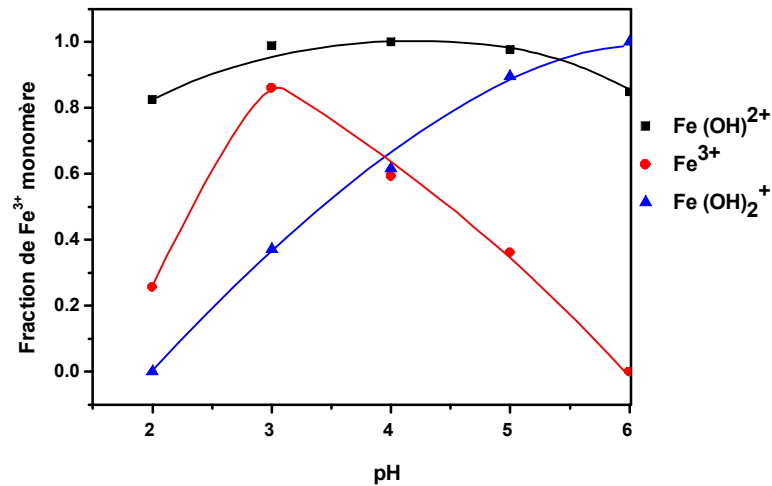


Figure 1.2: Diagramme de distribution des complexes monomères d'une solution de $\text{Fe(III)} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 M [58].

Les espèces de Fe^{3+} présentes en solution dépendent aussi de la concentration initiale. La figure 1.3 montre les domaines de prédominance des complexes aqueux du Fer(III) en fonction de la concentration initiale et du pH [59]. En plus des monomères, la solution peut contenir des dimères pour une concentration supérieure à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

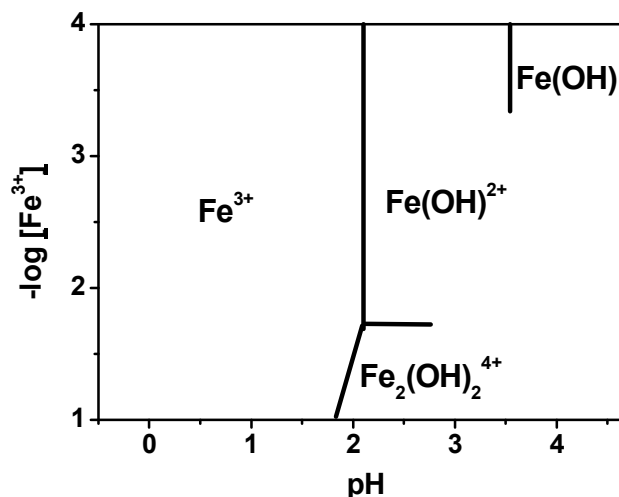


Figure 1.3: Domaines d'existence des espèces de Fer(III) en fonction de la concentration et du pH de la solution à 298 K [59].

Il est très important de noter que plusieurs études dans le domaine photochimique ont montré que, par rapport à toutes les espèces de Fer(III) susceptibles de se former, la forme $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ est l'espèce la plus efficace pour la production des radicaux hydroxyles [54]. Ses propriétés spectrales dans le domaine UV sont très bien connues. Une solution fraîche de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ présente une bande d'absorption à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire évalué à environ $2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [60-63] (figure 1.4). Le spectre d'absorption s'étend jusqu'à environ 450 nm indiquant un très bon recouvrement avec le spectre d'émission solaire faisant du Fer(III) un excellent candidat pour les méthodes de traitement photochimique à bas coût. Il est à noter qu'un vieillissement de la solution à température ambiante et à l'abri de la lumière conduit à un changement de couleur dû à la formation des différentes espèces de Fer(III) [61, 63, 65].

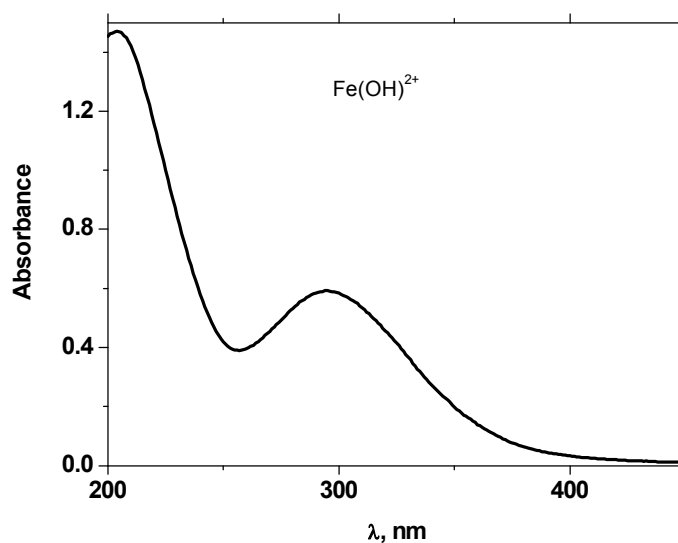


Figure 1.4 : Spectre d'absorption d'une solution fraîche de $\text{Fe(OH)}^{2+} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (à pH de 3,4), dans une cellule de 1 cm.

La dégradation des composés organiques photoinduite par le Fer(III) peut se faire par deux réactions, selon la nature de l'espèce chimique absorbante:

- L'excitation d'un complexe organométallique lorsque le polluant présente des propriétés de complexation importantes avec le Fer(III) [65-67].
- la dégradation du polluant organique par l'action des radicaux hydroxyles produits lors de l'excitation des complexes aqueux de Fer(III). Dans ce cas, il n'y a pas d'interaction entre le Fer(III) et le polluant organique. A titre d'exemple, la dégradation du metolcarb par excitation du Fer(III) à 365 nm est très efficace avec la formation intermédiaire de plusieurs composés selon le mécanisme suivant (schéma 1.5) [53, 61, 66, 68,70].

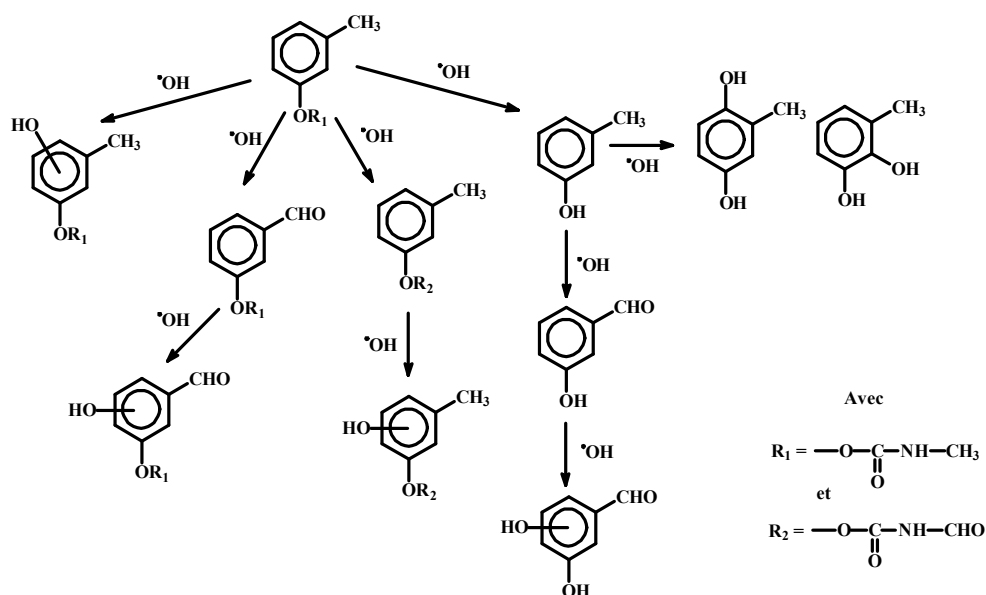


Schéma 1.5 : Mécanisme de dégradation du métolcarb induite par excitation de $Fe(OH)^{2+}$.

Ainsi, l'association du peroxyde d'hydrogène avec le Fer(III) et la lumière UV apparaît être une méthode très efficace pour la production des radicaux hydroxyles. Elle met en jeu un processus photocatalytique en phase homogène selon le cycle suivant (schéma 1.6) [71].

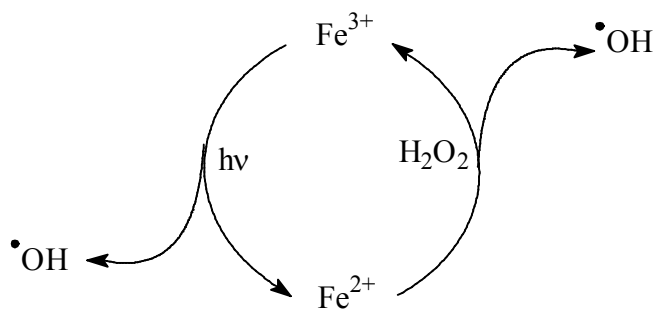
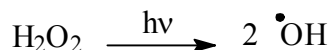


Schéma 1.6: Schéma simplifié de la formation en continu des radicaux hydroxyles par le procédé photo Fenton.

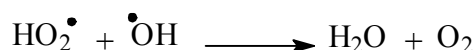
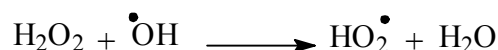
5.2.3.2. Irradiation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

L'irradiation du peroxyde d'hydrogène est également une méthode très efficace pour la production des radicaux hydroxyles. En 1997, K. Rajeshwar a été le premier à utiliser le couplage de H_2O_2 avec des irradiations UV pour le traitement des eaux

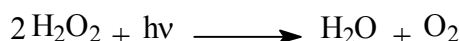
contaminées [72]. L'irradiation d'une solution de H_2O_2 à 254 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles par coupure homolytique de la liaison O-O. Ces deux radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



H_2O_2 peut réagir avec $\cdot\text{OH}$:



En absence de polluant, la réaction globale devient ainsi:



La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide ($k = 2,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Le rendement quantique de photolyse de H_2O_2 est égal à 1 à 254 nm. La photodécomposition de H_2O_2 conduit à la formation d'eau et d'hydroperoxyde comme produits de fin de réaction. L'inconvénient majeur du peroxyde d'hydrogène est le faible coefficient d'absorption molaire ($18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ à 254 nm) ce qui constitue un facteur très limitant du procédé [73-75].

5.2.3.3. Irradiation de dioxyde de titane (TiO_2)

De nombreux travaux de recherche ont montré que l'utilisation de la photocatalyse par excitation d'un semi-conducteur par la lumière UV (ou dans certains cas visible) permet la photo-minéralisation totale des composés organiques en CO_2 , H_2O et ions inorganiques. Ils existent plusieurs types de semi-conducteurs dont la structure comprend deux bandes : une bande occupée dite bande de valence et une bande vacante (bande de conduction). Les deux bandes sont séparées par une bande interdite dite band-gap [76-79] (schéma 1.7). Le tableau 1.7 rassemble les caractéristiques de certains semi-conducteurs.

Semi-conducteur	Potentiel de bande de valence (Volts/ESH)	Potentiel de Bande conduction (Volts/ESH)	Energie de la bande gap (eV) (EBV-EBC)	Longueur d'onde d'excitation de la bande gap (nm)
TiO ₂	+1,3	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+1,4	+0,3	3,9	318
ZnO	+ 3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335

Tableau 1.7 : Les caractéristiques de certains semi-conducteurs.

Le procédé repose sur l'activation du semi-conducteur par un apport d'énergie lumineuse supérieure à l'énergie de la bande-gap. Il permet la production de radicaux hydroxyles sous l'action des photons par conversion de l'énergie de ces photons en énergie chimique par un processus d'oxydo-réduction [77-80]. Ce dernier permet la création d'une paire électron e^- / trou (h^+) et donc d'un site d'oxydation (h^+) et d'un site de réduction (e^-). Cette réaction représente ainsi l'étape primaire du processus (Schéma 1.7) [77, 80, 81].

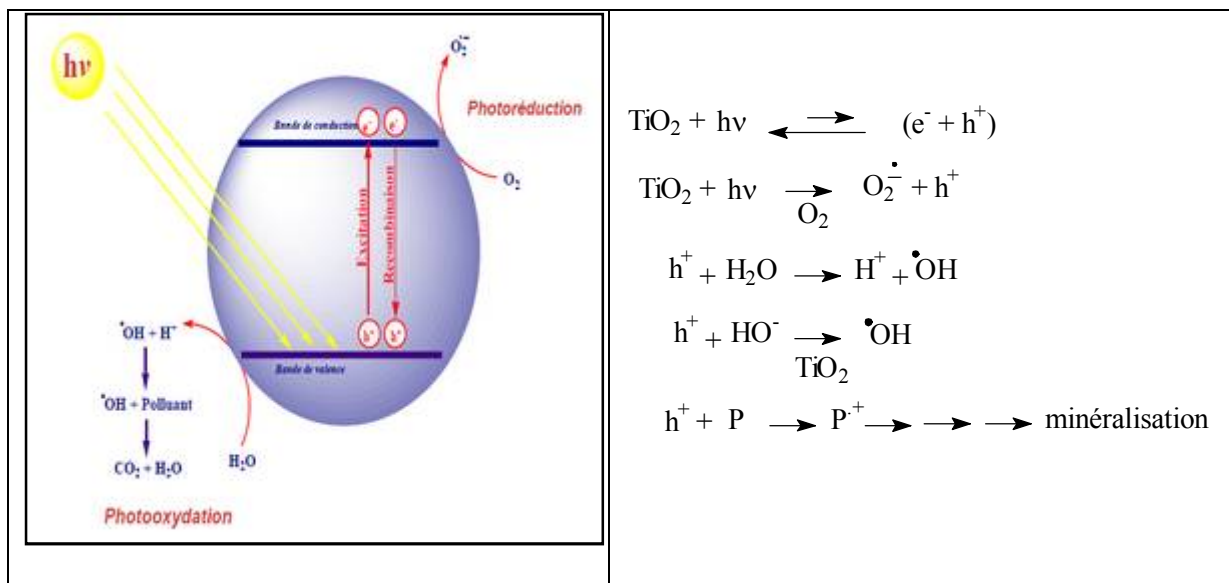


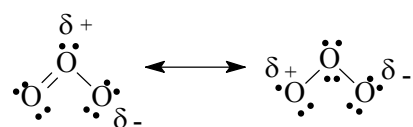
Schéma 1.7 : Principe de la photocatalyse et les principales réactions primaires mises en jeu [77].

En absence d'oxygène moléculaire dans le milieu, le processus est peu efficace à cause de la recombinaison rapide de la paire électron-trou. Par contre, en présence d'oxygène, l'électron est rapidement piégé permettant la formation de l'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ et la mise à disposition des sites d'oxydation (h^+). Ces derniers réagissent avec les donneurs d'électrons comme l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques P adsorbés à la surface du semi-conducteur et permettent la production des radicaux hydroxyles et l'oxydation des produits organiques. Le processus, ainsi présenté, permet une formation en continue des radicaux hydroxyles qui conduisent à la dégradation des produits intermédiaires jusqu'à la minéralisation complète de la solution faisant de ce processus, une méthode de dépollution très efficace. L'inconvénient majeur du procédé réside dans l'hétérogénéité de la solution et donc la nécessité de mettre au point des méthodes de filtration. La photocatalyse hétérogène au TiO_2 trouve actuellement son utilité dans des procédés où l'immobilisation du photocatalyseur est assurée sur des supports solides (verre, béton....) [82]. Les principales applications se trouvent donc dans le traitement des surfaces solides et de l'air (dégradation des polluants atmosphériques)[83, 84].

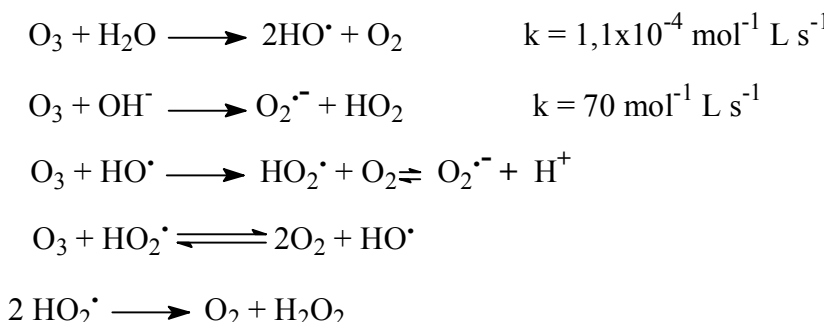
5.2.3.4. Irradiation de l'ozone (O_3)

L'ozone (O_3) est un gaz utilisé depuis plus d'un siècle en désinfection de l'eau potable et depuis plus d'une vingtaine d'année pour oxyder les composés organiques et minéraux dans le domaine du traitement de l'eau. Pour ces applications et pour des applications concernant l'oxydation chimique, l'ozone est souvent utilisé seul. Dans ce cas, l'ozone réagit soit directement sous sa forme moléculaire soit par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles libérés par sa décomposition. A partir des années 80, des procédés d'oxydation avancée mettant en jeu l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène ou sous excitation UV ont été étudiés et même utilisés.

Les caractéristiques de sa structure lui permettent de réagir comme un dipôle, électrophile ou un nucléophile, ce qui lui confère une relative stabilité dans l'eau [85, 86]:



La réaction de décomposition de l'ozone peut être décrite selon les réactions suivantes [85]:



Son application est caractérisée par deux aspects [87, 88]:

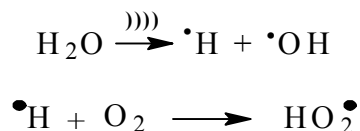
- son efficacité pour éliminer certains polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles
- sa simplicité par rapport aux autres procédés.

5.2.3.5. Irradiation aux ultrasons

La sonochimie est une chimie qui s'effectue sous l'action des ultrasons, c'est-à-dire sous l'influence d'ondes acoustiques de fréquences non audibles, supérieures à 16 kHz. Le développement des ultrasons a connu un essor important après l'apparition des céramiques piézoélectriques [89]. Les équipements à ultrasons, ont permis de diversifier les applications notamment dans le nettoyage des matériaux, imagerie médicale ainsi qu'en chimie en phase homogène et hétérogène [90].

L'effet chimique des ultrasons a été démontré en solution homogène. La propagation de l'onde ultrasonore générée par une céramique piézoélectrique produit des bulles de cavitation qui vont grossir et imploser sous l'action du champ de pression. Dans l'eau, l'implosion et la fragmentation de ces bulles va conduire à des phénomènes de hautes énergies tels que l'augmentation ponctuelle de la température (jusqu'à 10 000K) et de la pression (jusqu'à 300 atm) à l'échelle microscopique des bulles de cavitation. Sous l'action du champ de pression alternatif, les bulles grossissent jusqu'à atteindre une taille critique à partir de laquelle elles implosent. Dans l'eau, la conséquence directe de ce processus en présence d'un substrat, est donc la rupture des liaisons chimiques, donnant lieu à des réactions d'oxydation, de réduction, de pyrolyse et/ou de combustion [89]. L'implosion des bulles de cavitation conduit à une suite de réactions chimiques

initiée par la sonolyse de l'eau, qui génère des radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène. Le milieu devient donc un milieu très oxydant avec la formation de $\cdot\text{OH}$, au même titre que pour les procédés d'oxydation avancée [91].

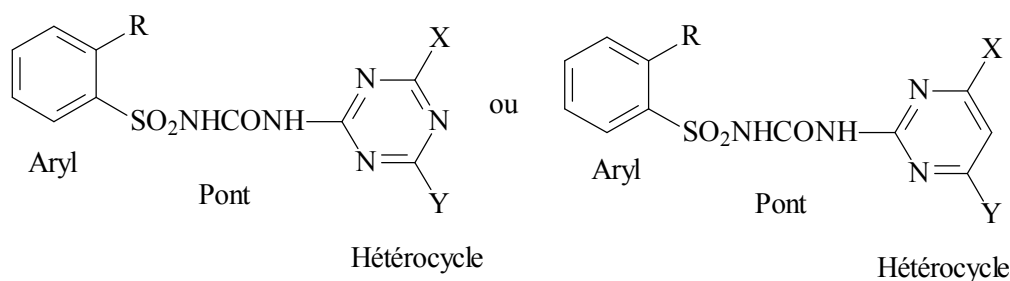


Le champ des applications offert par les ultrasons est ainsi très large et recouvre le domaine de la dépollution des eaux. De nombreux travaux ont été menés sur différents polluants organiques et ont montré une réelle efficacité dans les processus de dégradation ainsi que dans leur minéralisation [90].

5.3. Cas d'études de traitement des eaux contaminées par les pesticides

5.3.1. Cas des sulfonilurées

Les herbicides sulfonilurées sont quelques unes des matières utilisées en agriculture à très faible dose pour désherber les cultures, en inhibant la synthèse d'acides aminés. La structure générale des sulfonilurées est donnée sur la figure 1.5 :



Groupements R activateurs: CO_2CH_3 , NO_2 , F, Cl, Br, $\text{SO}_2\text{CH}_3\text{SCH}_3$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CF_3 , CH_3 , CH_2OCH_3 , OCF_3

Groupements non activateurs: COOH , OH, $\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{OCH}_3$

Figure 1.5 : Structure générale des sulfonilurées.

La structure chimique des sulfonilurées est composée de trois parties distinctes: groupement aryle, pont sulfoniluréé et hétérocycle. Chaque partie joue un rôle très important dans l'action herbicide de la molécule. Les sulfonilurées sont très utilisées au Maroc et aussi en France, la figure 1.6 ci-dessous nous montre une augmentation de 72

tonnes/an à 104 tonnes/an entre 2000 et 2004 en France [92]. Leur présence a été mise en évidence dans les eaux [14, 15]. Etant donnée la toxicité de ces herbicides et de leurs métabolites [93], leur élimination des eaux naturelles s'avère donc être une réelle nécessité. Cette élimination peut se faire par voie classique (microbiologique, chimique) ou par voie avancée (par procédés d'oxydation avancée photochimique).

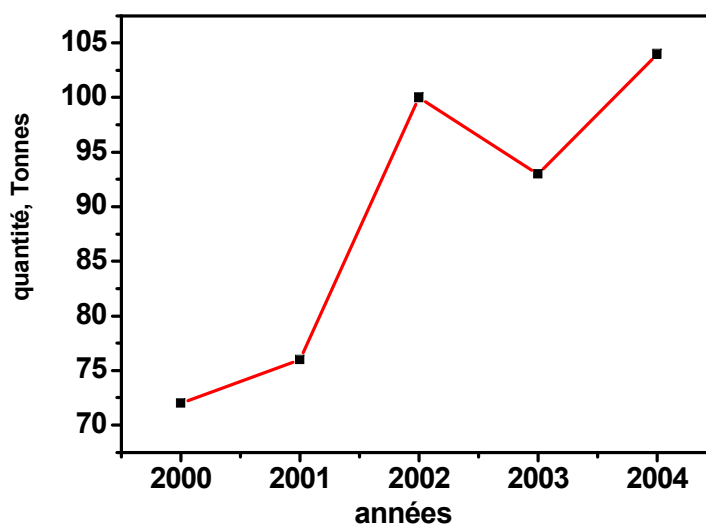


Figure 1.6 : Evolution (en tonnes) des sulfonilurées commercialisées en France entre 2000 et 2004 [92].

- Voie classique : dans l'environnement, la dégradation microbienne et l'hydrolyse chimique sont deux mécanismes de transformation primaire des sulfonilurées. Certaines études ont montré que ces deux mécanismes sont les principales voies de dégradation des sulfonilurées [2]. D'autres travaux indiquent que la photodégradation est une voie alternative à l'hydrolyse chimique. En effet, leur dégradation chimique dépend du pH puisque ces composés sont plus dégradables dans les milieux acides que les milieux neutres ou faiblement basiques [2, 94, 97].

- Voie microbiologique : Johsi, Brown, et Romesser ont été les premiers à démontrer que les micro-organismes jouent un rôle très important dans la dégradation des sulfonilurées [98, 99]. Ils ont montré que le chloresulfuron se dégrade beaucoup plus rapidement dans le sol non stérile que celui stérilisé (par l'oxyde d'éthylène). La dégradation a été assurée par les bactéries présentes dans ce sol [100]. Autres études ont montré que la souche bactérienne *Kurthia sp.* LAM0713 est une souche capable de dégrader le cinosulfuron afin d'utiliser son azote comme source pour sa croissance.

Cette souche est capable de dégrader beaucoup d'herbicides de type sulfonylurée [101]. Song, J., et al. ont isolé la souche fongique *T. flavus* LZM1 qui a permis la dégradation du nicosulfuron, en l'utilisant comme source d'azote pour sa croissance. Cette souche présente aussi un large spectre de dégradation et s'avère être capable de dégrader d'autres herbicides de type sulfonylurée [102]. Cependant, on peut avoir une combinaison de l'hydrolyse et la dégradation microbienne. Wang, N.-X. et al. ont effectué des expériences sur la souche BW30 qui a permis la conversion du glucose (ou d'autres composés de carbone dans le sol) en acides oxalique, lactique et acides gras. Ces derniers peuvent attaquer le pont sulfonylurée ce qui permet, par exemple, la dégradation du tribenuron méthyl (TBM) (Schéma 1.8) [103].

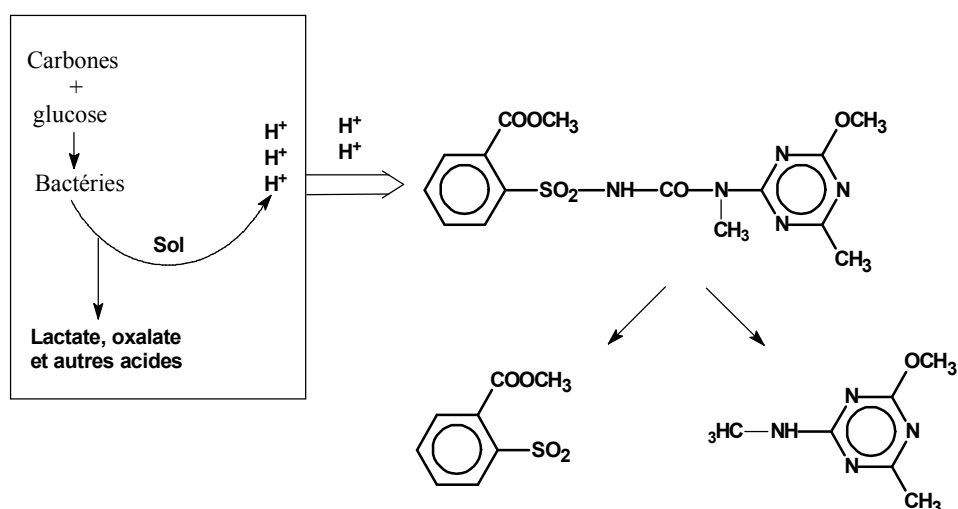


Schéma 1.8 : Hydrolyse et dégradation microbienne de TBM [103].

- Par hydrolyse : la vitesse de la réaction d'hydrolyse dépend du pH et de la température [94]. Plusieurs études ont montré que le principal effet de l'hydrolyse est le clivage du pont sulfonylurée conduisant à la formation d'un sulfonamide et d'une amine hétérocyclique [11, 14, 19, 20] (Schéma 1.9).

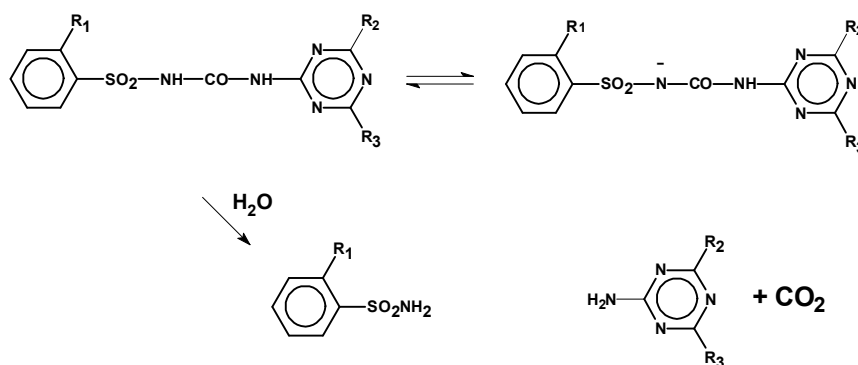


Schéma 1.9 : Clivage du pont sulfonylurée.

- D'autres réactions peuvent avoir lieu comme l'O- ou la N-désalkylation des substituants portés par le cycle aromatique [95] (Schéma 1.10):

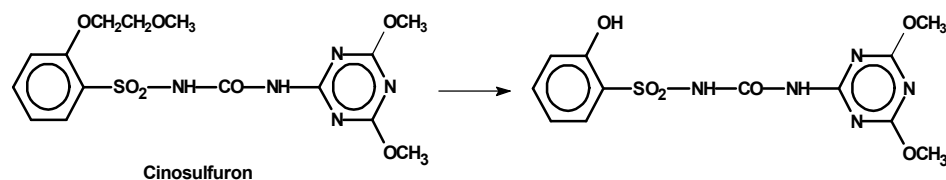


Schéma 1.10 : O- ou N -désalkylation des groupes au niveau du cycle aromatique.

A.K. Sarmah a montré que l'hydrolyse de chlosulfuron à pH 5 permet une O-déméthylation au niveau du cycle triazinique (Schéma 1.11) [94].

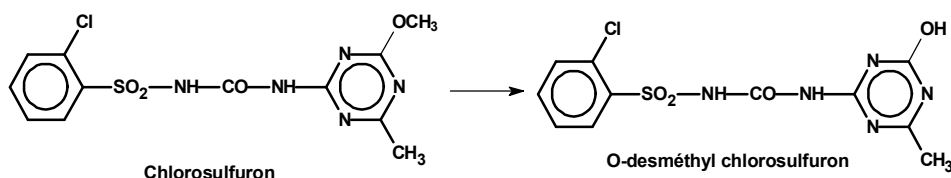


Schéma 1.11 : L'O-déméthylation au niveau du cycle triazinique au niveau du cycle triazinique.

Une autre voie de transformation est le réarrangement du pont dans des conditions alcalines. Il se produit avec certaines sulfonylurées telles que le rimsulfuron [104], l'azimsulfuron (Schéma 1.12) [105].

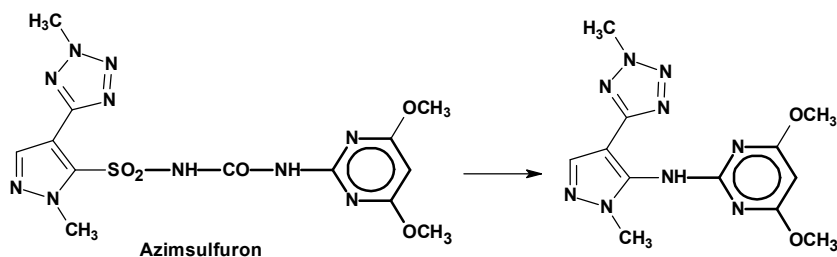


Schéma 1.12 : Réarrangement du pont de l'azimsulfuron en donnant 4,6-diméthoxy-N-[1-méthyl-4-(2-méthyl-2H-tétrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]-2-pyrimidinamine [105].

Ces études montrent que les sulfonylurées par hydrolyse peuvent être attaquées au niveau du groupement aryle, du pont sulfonylurée et aussi au niveau de l'hétérocycle. Par contre au niveau du cycle triazinique, qui est connu par son caractère récalcitrant, la plupart des études montrent que son ouverture ne peut pas avoir lieu [95, 106], [107].

- Voie photochimique : la photochimie des pesticides peut être influencée par plusieurs facteurs : le type et la composition du photocatalyseur, l'intensité de la lumière et la longueur d'onde, la concentration du polluant et le pH [97, 99]. De manière générale, les études de photodégradation décrites dans le cas des sulfonylurées ont montré que leur élimination se fait grâce soit par **photolyse directe**, ou par **excitation par le Fe³⁺** et ou bien par **photocatalyse par des semi-conducteurs**. Plusieurs auteurs ont décrit les mécanismes de photodégradation des sulfonylurées par photolyse directe en solution aqueuse. Les réactions qui ont eu lieu sont :

- une rupture du pont sulfonylurée. Ce pont est caractérisé par la présence de deux sites réactifs permettant d'avoir plusieurs types de photo-produits [108, 109].

- une cyclisation entre le cycle aromatique et le SO₂ du pont [96, 110]. M. Bottaro et *al.* ont proposé un mécanisme de dégradation de tribénuron méthyle par excitation solaire en solution aqueuse qui met en jeu les deux types de réactions (Schéma 1.13).

- Réaction photo-induite par le Fer (III) : Rafqah et *al.* ont étudié la cinétique et le mécanisme de dégradation du metsulfuron méthyle (**MTSM**) induite par excitation des complexes aqueux de Fe³⁺. Ce dernier, sous excitation 365 nm, génère le radical [•]OH qui réagit sur le **MTSM** en donnant des photo-produits selon les réactions suivantes [50, 49]. Ces photo-produits sont issus de plusieurs types de réactions comme l'hydroxylation, la déméthylation, le clivage du pont sulfonylurée et l'ouverture du cycle triazine.

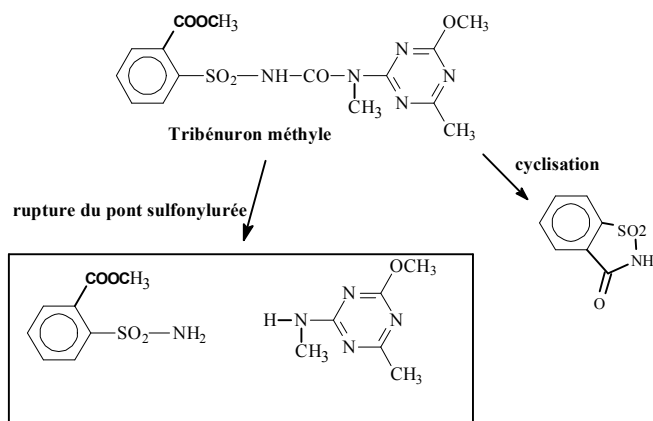


Schéma 1.13 : mécanisme de dégradation de tribénuron méthyle par excitation solaire en solution aqueuse [110].

- Réactions photoinduites par des semi-conducteurs : l'utilisation des matériaux de type semi-conducteurs a été entreprise par J. Fenoll et *al.*. Ils ont montré que l'irradiation solaire des semi-conducteurs tels que ZnO ou TiO₂ sans ou avec le Na₂S₂O₈ est une méthode plus efficace que la photolyse directe comme le montre la figure 1.7 [111]. L'anion S₂O₈²⁻ est utilisé ici comme un piège à électrons, évitant ainsi la recombinaison électron-trou positif. Ils ont montré aussi que l'efficacité de ces semi-conducteurs dépend du matériau utilisé : le ZnO s'est montré plus efficace que le TiO₂ dans les conditions d'étude [112].

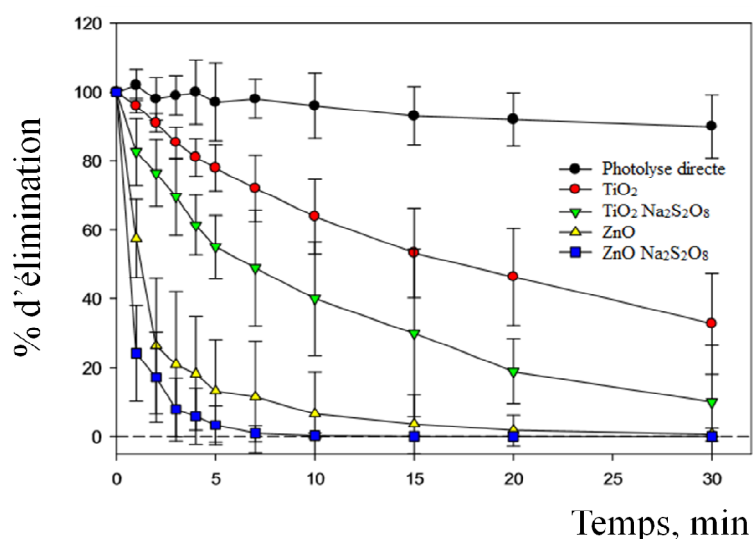


Figure 1.7 : La disparition d'un sulfonurée par photolyse directe et par photocatalyse par ZnO et TiO₂.

D'autres semi conducteurs ont également été utilisés, tels que le ZnO ; SnO ; WO₃ et ZnS [36, 112-114].

5.3.2. Cas des organophosphorés

Les organophosphorés (OP) sont des insecticides qui agissent sur le système nerveux. Ils inhibent la synthèse de l'acétylcholinestérase ou AChE, qui est bloquée sous une forme inactive, empêchant la transmission de l'influx nerveux chez les insectes entraînant ainsi leur mort [115]. Les organophosphorés peuvent se présenter sous forme de phosphates, de phosphorothiolates, de phosphorothioates et de phosphorodithioates (Tableau 1.8).

$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{OR}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{OR}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{SR}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{OR}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}_1\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{OR}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{OR}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}_1\text{O} \cdots \text{P} \cdots \text{SR}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{OR}_2 \end{array} $
Phosphate	Phosphorothiolate	Phosphorothionate	Phosphorodithionate

Tableau 1.8 : Les différentes formes des organophosphorés.

Comme les sulfonilurées, les organophosphorés sont très employés (figure 1.8) puisqu'ils ont remplacés les organochlorés qui sont récalcitrants, et qui sont connus pour leur bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire [116] et pour des problèmes de toxicités vis-à-vis des organismes non ciblés. L'étude de leur devenir dans l'environnement et la possibilité de leur élimination lors des procédés de traitement est donc un sujet d'une grande importance et fondamentale.

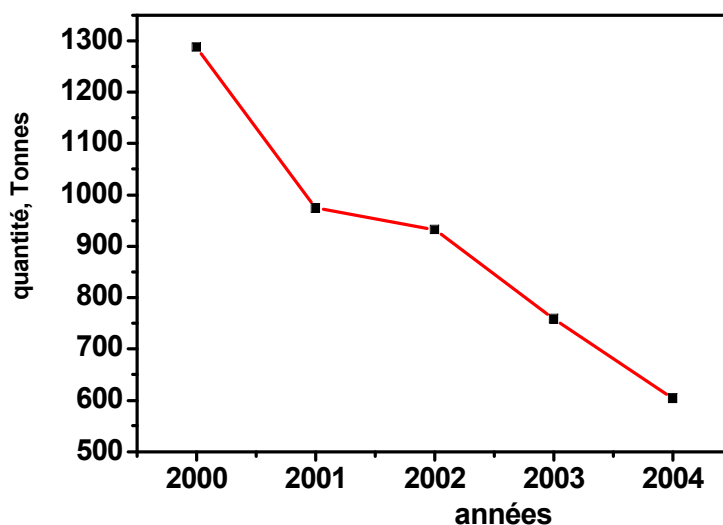


Figure 1.8 : Evolution (en tonnes) des organophosphorés commercialisés en France entre 2000 et 2004 [92].

Il est à noter que certains organophosphorés ne peuvent pas être étudiés car ils présentent des toxicités importantes, comme l'isopropyl méthylfluorophosphonate, soman (pinacolyl méthylfluorophosphonate), and tabun (éthyl diméthylphosphoramidocyanidate) [117]. Plusieurs voies de dégradation des organophosphorés peuvent être considérées parmi lesquelles la biodégradation et des processus photochimiques :

- Voie classique : la dégradation microbiologique représente la principale voie de transformation des organophosphorés dans l'environnement [118]. Plusieurs travaux ont concerné la biodégradabilité des organophosphorés par des enzymes. A titre d'exemple Bhadbhade et *al.* ont étudié la biominéralisation du monocrotophos (MCP). Le monocrotophos est transformé par des enzymes (estérases et phosphatase) en phosphates, ammonium et dioxyde de carbone via la formation de plusieurs produits intermédiaires (métabolites non identifiés de types méthylamine et des acides) [119] (Schéma 1.14).

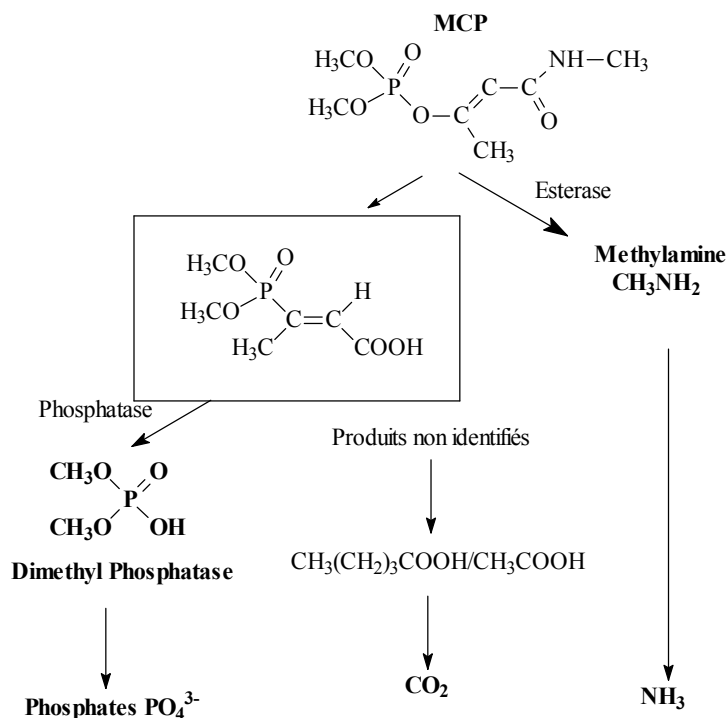


Schéma 1.14 : Le mécanisme de biotransformation de MCP [119].

- **Dégradation photochimique:** la dégradation photochimique des organophosphorés en milieu aqueux a été largement étudiée ces dernières années avec pour but l'élimination de la pollution hydrique causée par ces composés. Ces polluants peuvent subir une photodégradation directe, ou indirecte par la réaction de Photo-Fenton ou par l'irradiation de semiconducteurs tel que le dioxyde de titane et donc via la formation d'espèces réactives [118].

- L'étude du comportement photochimique en solution aqueuse de l'azinphos méthyle (AZM) a pu être menée sous excitation monochromatique dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 254 et 313 nm où un effet de longueurs d'onde d'excitation a pu être mis en évidence. La photodégradation de l'AZM se produit par la rupture des liaisons N-C, C-S et P-O et conduit à la formation de plusieurs photoproduits (Schéma 1.15) [120, 121].

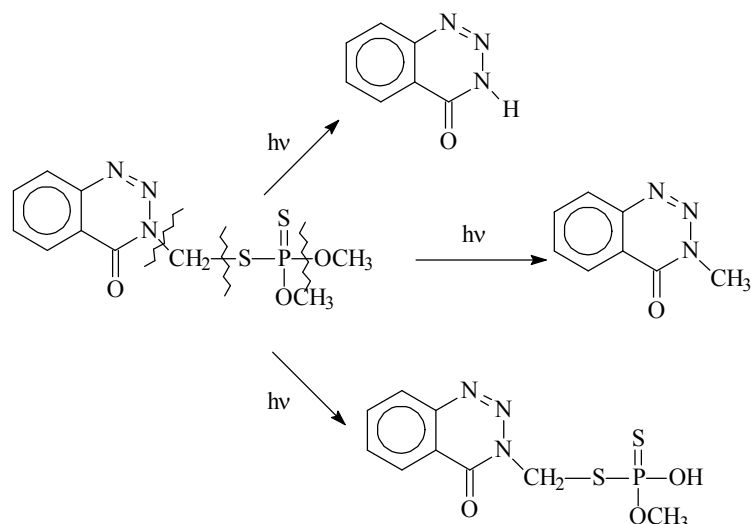


Schéma 1.15 : Photoproduits issus de l'irradiation de l'aziphos méthyle.

- Dans le cas du fénamiphos, des réactions d'hydroxylation du noyau aromatique ont pu être observées [121] sans rupture, aux premiers instants d'irradiation, de la liaison P-O (Schéma 1.16).

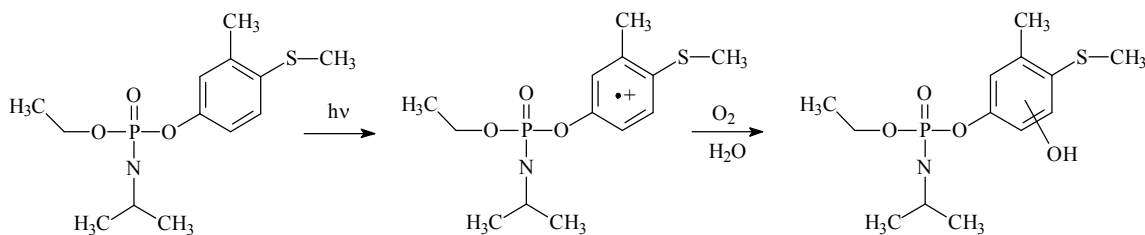


Schéma 1.16 : Formation des produits hydroxylés par irradiation de fénamiphos à 365 nm [121].

- La photodégradation induite a pu être abordée en utilisant plusieurs types de composés tels que le Fe^{3+} , H_2O_2 Leur utilisation permet d'augmenter la cinétique d'élimination par rapport à la photolyse directe et ceci via la formation d'espèces dotées d'un fort pouvoir oxydant, le radical hydroxyle. Un ajout de H_2O_2 en faible quantité permet une augmentation importante du taux de formation de ces radicaux permettant une élimination significative des polluants [122]. L'irradiation de solutions contenant des organophosphorés en utilisant différents systèmes (photolyse directe, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$) a permis d'atteindre une élimination totale de ces organophosphorés selon des cinétiques très différentes [123] (Tableau 1.9).

Système	Constante de vitesse de premier ordre $k_{\text{obs}} \times 10^{-2}, \text{min}^{-1}$		
	Malathion	Diazinon	Ethyl 4-nitrophenyl phenylphosphonothioate
Photolyse directe	0,39	0,25	0,26
UV/H ₂ O ₂	0,76	1,1	0,37
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	1,2	1,1	1,3
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	1,9	0,9	0,8

Tableau 1.9 : Cinétiques de dégradation des organophosphorées par différents systèmes.

- L'utilisation des semi-conducteurs représente également une technique efficace pour l'élimination des polluants organiques tels que les organophosphorés [122, 124]. Par exemple, l'irradiation à la surface du dioxyde de titane (TiO₂) induit, comme dans le cas de la plupart des polluants organiques, la formation de radicaux hydroxyles. Ceci permet la dégradation de la plupart des composés jusqu'à une minéralisation complète, avec formation du CO₂, de l'eau et des ions inorganiques [125, 126].

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Matériels

1.1. Pesticides et réactifs

• Le metsulfuron méthyle (**MTSM**) provient de Riedel-de Haën, avec une pureté de 97,6 %. Le tableau 2.1 résume la description physico-chimique, il est ainsi utilisé pour son effet herbicide :

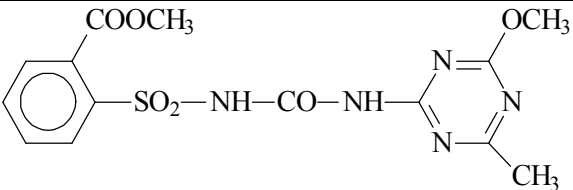
Nomenclature	méthyl 2-(4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine-2-ylcarbamoylsulfamoyl)benzoate
Structure chimique	
Formule chimique	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$
Masse moléculaire	387,38 g mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	à pH 5: 548 mg L ⁻¹ à 25 °C, à pH 7: 2,79 g L ⁻¹ à 25 °C et à pH 9: 213 g L ⁻¹ à 25 °C

Tableau 2.1 : les caractéristiques physico-chimiques du metsulfuron méthyle.

Il a une action systémique et sélective, en inhibant de la synthèse des acides aminés de la plante. Après son absorption par la racine et les feuilles, il monte dans les apex de la plante.

• Le cinosulfuron (**CNS**) provient de Riedel-de Haën avec une pureté de 99,1 %. Ainsi, ci-dessous se trouve sa description physico-chimique, ce sulfonyleurée est connu et largement utilisé pour son effet herbicide (Tableau 2.2).

• Le thifensulfuron méthyle (**TFSM**) provient de Fluka, avec une pureté de 99,2 %. Ci-dessous se trouve sa description physico-chimique, il est aussi utilisé pour son effet herbicide (Tableau 2.3).

- Le sulfometuron méthyle (**SFM**) provient de Fluka avec une pureté de 99,9 %. Ci-dessous se trouve sa description physico-chimique chimique. Il est largement utilisé pour son effet herbicide pour protéger les graminées vivaces à feuilles larges (Tableau 2.4).

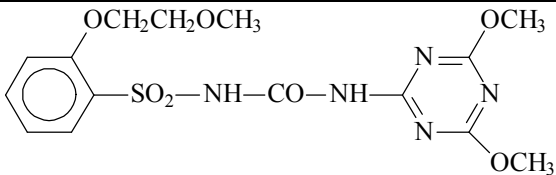
Nomenclature	N-[(4,6-diméthoxy-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-2-(2 méthoxyethoxy)benzène-1-sulfonamide
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₇ S
Masse moléculaire	413,4 g mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	4 000 mg L ⁻¹

Tableau 2.2 : les caractéristiques physico-chimiques du cinosulfuron.

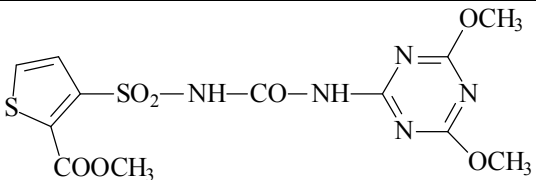
Nomenclature	méthyl 3-[[[4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]sulfamoyl]-2-thiophénecarboxylate
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₆ S
Masse moléculaire	387,39 g mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	5,1 g L ⁻¹

Tableau 2.3 : les caractéristiques physico-chimiques du thifensulfuron méthyle.

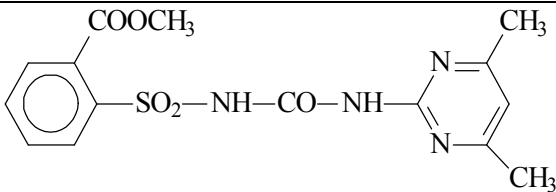
Nomenclature	méthyl 2-(4,6-diméthylpyrimidin-2-ylcarbamoysulfamoyl) benzoate
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₅ S
Masse moléculaire	364,38 g.mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	6,4 mg L ⁻¹ à pH 5, 244 mg L ⁻¹ à pH 7 (25 °C)

Tableau 2.4 : les caractéristiques physico-chimiques du sulfometuron méthyle.

• Le chlorimuron éthyle(**CM**) provient de Fluka avec une pureté de 97,0 %. Ce sulfonyleurée est connu et largement utilisé pour son effet herbicide par inhibition de l'acétolactate synthase (Tableau 2.5) :

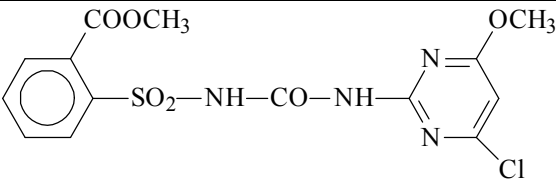
Nomenclature	Méthyl 2-(4,6-diméthylpyrimidin-2-ylcarbamoysulfamoyl) benzoate
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₅ H ₁₅ N ₄ O ₆ S
Masse moléculaire	414,82 g.mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	9,0 mg L ⁻¹ à pH 5, 1200 mg L ⁻¹ à pH 7 (25 °C)

Tableau 2.5 : Caractéristiques physico-chimiques du chlorimuron éthyle.

• Le triflusulfuron méthyle (**TFM**) provient de Fluka avec une pureté de 99,5 %. Il est largement utilisé pour son effet herbicide pour protéger les dicotylédons comme la betterave et la chicorée (Tableau 2.6) :

Nomenclature	méthyl 2-[4-diméthylamino-6-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl]- <i>m</i> -toluate
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S
Masse moléculaire	492,43 g.mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	3,0 mg L ⁻¹ à pH 110, 0 mg L ⁻¹ à pH 7 (25 °C)

Tableau 2.6 : les caractéristiques physico-chimiques du triflusulfuron méthyle.

- L'azinthos méthyle(**AZM**) provient de Fluka avec une pureté de 97,8 %. Cet organophosphoré est largement utilisé pour son effet insecticide (Tableau 2.7) :

Nomenclature	S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo (d)-(1,2,3)-triazin-3-ylméthyl-O,O-diméthyl phosphorodithioate
Structure chimique	
Formule chimique	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂
Masse moléculaire	317,32 g mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	28,0 mg L ⁻¹ (20 °C)

Tableau 2.7 : les caractéristiques physico-chimiques de l'azinthos méthyle.

- Le fenamiphos (**FN**) provient de Fluka avec une pureté de 96,5 %. Il est largement utilisé pour son effet insecticide (Tableau 2.8) :

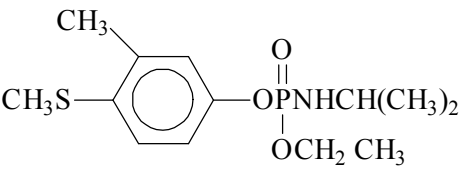
Nomenclature	ethyl 4-methylthio-m-tolyl isopropylphosphoramidate
Structure chimique	
Formule chimique	$C_{13}H_{22}N_3O_3PS$
Masse moléculaire	303,36 g.mol ⁻¹
Etat physique	poudre
Solubilité dans l'eau	700,0 mg L ⁻¹ (20 °C)

Tableau 2.8 : les caractéristiques physico-chimiques du fenamiphos.

- Isopropanol(C_3H_8O): Sigma-Aldrich, pureté 99,5 %, $M = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$,
- Chlorure de sodium (NaCl): Sigma-Aldrich, pureté 99,8 %, $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$,
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4): Normapur, pureté 99,0 %, $M = 322,19 \text{ g mol}^{-1}$,
- Acide perchloridrique ($HClO_4$): Sigma-Aldrich, pureté 72,0 %, $M = 100,46 \text{ g mol}^{-1}$,
- Acide formique (CH_2O_2): Sigma-Aldrich, pureté 98,0 %, $M = 46,02 \text{ g mol}^{-1}$,
- Acétonitrile (CH_3CN): Sigma-Aldrich, pureté 99,9 %, $M = 41,05 \text{ g mol}^{-1}$,
- Hydroxyde de sodium (NaOH): Riedel-de Haën, pureté 99,0 %, $M = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$,
- Perchlorate de Fer [$Fe(ClO_4)_3, 9 H_2O$]: Aldrich, $M = 354,2 \text{ g mol}^{-1}$,
- Perchlorate de Fer [$Fe(ClO_4)_2, X H_2O$]: Aldrich, $M = 254,75 \text{ g/Mol}$,
- H_2O_2 : Fluka, pureté 30,0 %, $M = 34,02 \text{ g mol}^{-1}$,
- Acide téréphtalique: Sigma-Aldrich, pureté 99,9 %, $M = 166,13 \text{ g mol}^{-1}$,
- Hydroxy- téréphtalique: Sigma-Aldrich, pureté 99,9 %, $M = 182,13 \text{ g mol}^{-1}$,
- Acides humiques, Aldrich.

1.1.Préparations des solutions

Pour préparer les solutions de pesticides, l'eau utilisée a été purifiée par le système Millipore-MilliQ Direct-Q®3, sa résistivité est de $18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$. Le pH des solutions a été ajusté par addition d'hydroxyde de sodium ou d'acide perchlorique. Les valeurs du pH ont été ajustées à l'aide d'un pH - mètre Meterlab.

1.2. Préparations des solutions

1.3. Désoxygénation et saturation en oxygène

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été désoxygénées ou saturées en oxygène. Pour un réacteur d'environ 20 mL, la désoxygénation a été réalisée par barbotage à l'argon ou l'azote pendant 30 minutes avant irradiation alors que pour la suroxygénation un barbotage continu d'oxygène a été appliqué.

2. Dispositifs d'irradiation

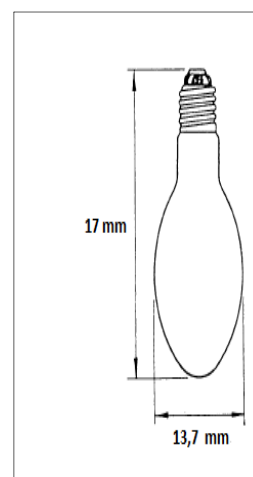
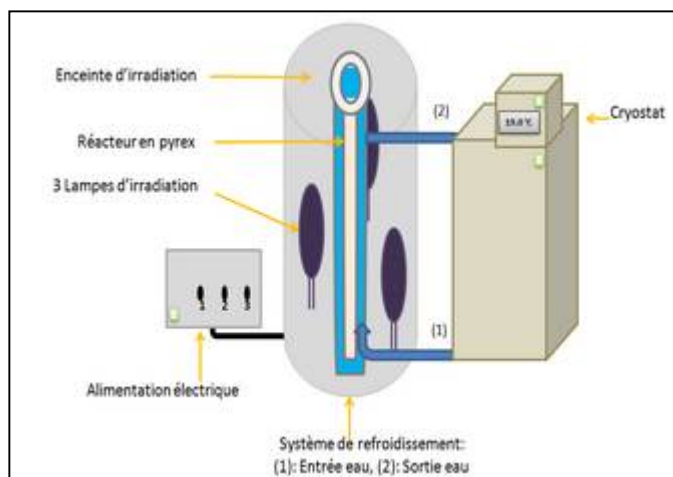
L'irradiation des solutions a été réalisée en utilisant différents systèmes et ceci selon l'objectif de l'étude.

2.1. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm

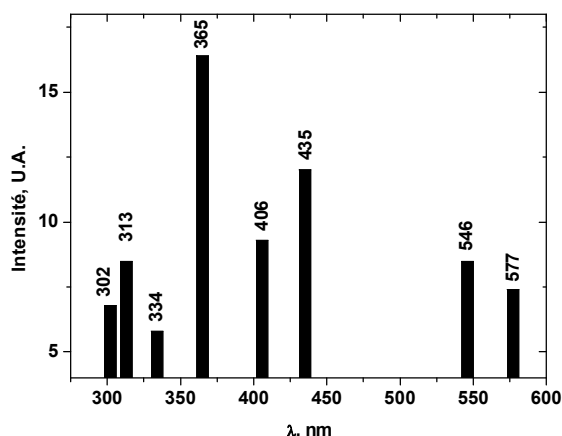
Dans le cas des études sous irradiation UV de peroxyde d'hydrogène, nous avons utilisé un système émettant à 254 nm. Cette irradiation monochromatique a été réalisée à l'aide d'une lampe germicide de 6 W dont la surface n'est ouverte que sur quelques cm² permettant au faisceau d'être parallèle. Les solutions sont irradiées dans une cellule de 1 cm de trajet optique placée à environ 6 cm de la source lumineuse.

2.2. Irradiation en lumière polychromatique avec un maximum de 365 nm

Dans le cas des études sous irradiation UV de Fe³⁺, nous avons utilisé un système qui émet avec un maximum à 365 nm. Il se compose d'une enceinte de forme cylindrique et réfléchissante, un réacteur en pyrex et un système de refroidissement, les deux sont placés au centre de l'enceinte et trois lampes disposées d'une manière symétrique autour de l'ensemble (figure 2.1). Les lampes sont des lampes à vapeur de mercure haute pression (MERCURY LAMP 125 W). L'émission de ces lampes présente aussi une composante infrarouge qui est absorbée en totalité par l'eau entourant le réacteur. Ce système fournit donc une lumière quasi monochromatique à 365 nm (environ 93% de la lumière émise). Une agitation continue durant l'irradiation assure l'homogénéité des solutions.



Dimension de la lampe
Mercure 125W.



Spectre d'émission de la
lampe Mercure.

Figure 2.1 : le système d'irradiation en lumière polychromatique avec un maximum à 365 nm.

2.3. Photolyse laser nanoseconde

La cinétique rapide permet de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie. Cette technique consiste à perturber le système étudié par excitation lumineuse brève et intense et à suivre l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre ou vers un retour à l'état initial. Elle permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques dans l'échelle de temps de la réaction élémentaire. Les études de cinétique rapide ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Applied Photophysics type LKS 60. Le laser est un Quanta Ray GCR 130-1 Nd:YAG de Spectra Physics. La largeur de l'impulsion est égale à 9 ns. Les échantillons ont été excités à 266 nm lors de l'étude en

irradiation directe, et à 355 nm lors de l'étude de la transformation induite par excitation de Fer(III). Les absorptions transitoires ont été mesurées avec un système de détection constitué d'une lampe xénon pulsée (150 W), d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur R928 et d'un oscilloscope. La lumière d'analyse traverse la cellule perpendiculairement au faisceau d'excitation (Schéma 2.1).

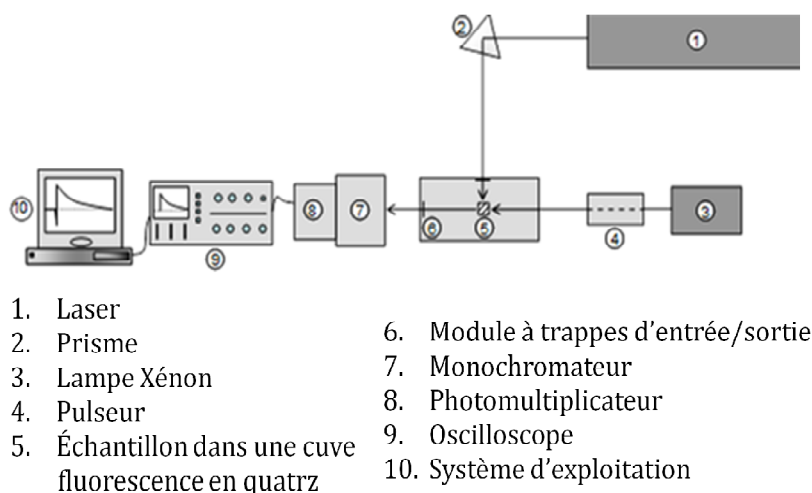


Schéma 2.1 : Principe de l'appareillage de cinétique rapide.

Concernant les valeurs du signal fourni par le photomultiplicateur, lorsque le faisceau d'analyse est coupé par la fermeture de la trappe (0 % de transmission) et avant l'excitation de l'échantillon (100 % de transmission) respectivement notés S_0 et S_{100} , les variations de la transmission optique peuvent être converties en variation de l'absorbance ΔA_t à un instant t donné par :

$$\Delta A_t = \log [(S_{100}-S_0) / (S_t-S_0)]$$

Où S_t représente la valeur du signal à un instant t après excitation.

Si l'absorption est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps donnent les variations de la concentration de cette espèce et permettent d'en définir les propriétés cinétiques. En modifiant la longueur d'onde, et en répétant l'expérience, on peut déterminer, point par point, le spectre d'absorption de l'espèce transitoire considérée ce qui permet d'en définir les propriétés spectroscopiques. Si l'absorption est due à plusieurs espèces, il faut rechercher sur l'ensemble du domaine spectral accessible, des zones où l'absorption d'une espèce particulière est

prépondérante, ce qui permet d'en déterminer les propriétés cinétiques comme la vitesse de formation ou de disparition.

2.4. Irradiation avec un simulateur solaire ou Suntest

Nous avons également utilisé un dispositif simulant l'émission solaire (Suntest) pour pouvoir être proche des conditions environnementales. L'appareil est constitué d'une lampe Xénon et équipé de différents filtres de manière à reproduire le plus fidèlement possible le rayonnement solaire. Un potentiomètre situé sur l'appareil permet de régler l'intensité globale émise en W.m^{-2} (Figure 2.2).



Figure 2.2 : le système suntest Atlas.

Le spectre d'émission, donné par le constructeur, nous permet d'avoir les rapports entre les différentes longueurs d'onde délivrées dans la chambre d'irradiation (Figure 2.3).

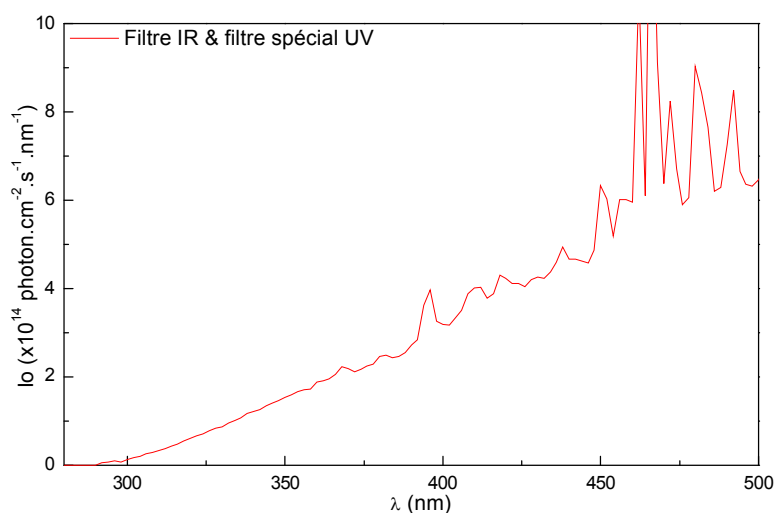


Figure 2.3 : Spectre de la Suntest équipée des filtres Infrarouges et Ultra-violets.

3. Techniques d'analyses

3.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Cary 3 ou 13 à double faisceau parallèle informatisés pour la mémorisation et le retraitement des spectres.

3.2. Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur un spectromètre de fluorescence Varian, Cary Eclipse. Il a été plus particulièrement utilisé pour la détection et la mise en évidence des radicaux hydroxyles en utilisant la technique de piégeage.

3.3. Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

La disparition des réactifs et la formation des photoproduits organiques ont pu être évaluées quantitativement par chromatographie liquide haute performance HPLC. Nos échantillons ont été analysés sur Waters 2695 HPLC (Alliance) équipé d'un détecteur à barrettes de diodes Waters 2998.

Une colonne Nucléodur en phase inverse a été utilisée (Macherey-Nagel, 100-5, silice greffée C18, 150 à 4,6 mm). Les séparations ont été effectuées en utilisant comme éluant de l'eau acidifiée (1% d'acide formique) et de l'acétonitrile (60/40 v/v) avec un débit de 1,0 mL min⁻¹.

3.4. Chromatographie en phase liquide couplée à la Chromatographie de masse (LC/MS²)

L'identification des photoproduits issus de la photodégradation des composés étudiés dans des solutions aqueuses a été réalisée par chromatographie liquide à haute HPLC couplée à la spectrométrie de masse QTOF/MS/MS : **LC/MS²**. Les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées au sein du service technique d'analyse de l'Université Blaise Pascal UBPstart. L'appareillage utilisé était un Q-tof-Micro/Water 2699. Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action

d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon. Le schéma 2.2 résume les différents composants nécessaires au fonctionnement du spectromètre de masse.

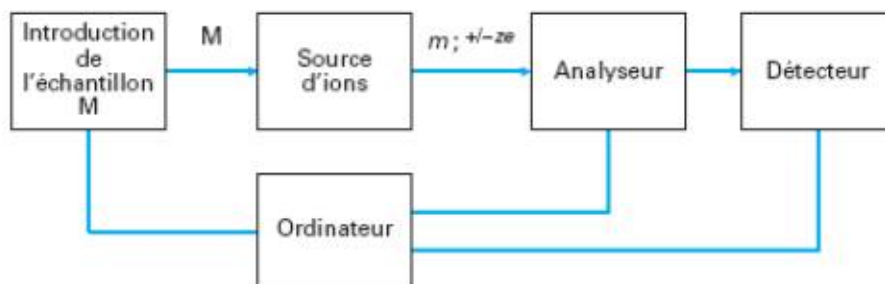


Schéma 2.2: Eléments constitutifs d'un spectromètre de masse.

L'appareil étant couplé à une Chromatographie Haute performance, l'introduction de la solution dans le spectromètre se fait par vaporisation directe (à l'aide d'un gaz de nébulisation) via un tube capillaire. Le mode d'ionisation utilisé est un mode Electronébullisation Electrospray (ESI, *Electrospray ionization*) qui permet d'observer des molécules relativement fragiles en phase gazeuse. Ce mode est schématisé sur le schéma 2.3 ci-dessous.

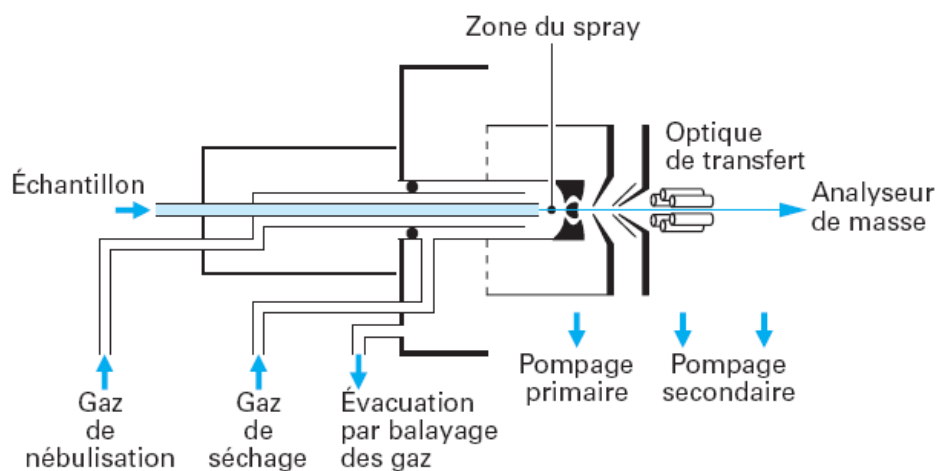


Schéma 2.3 : Ionisation par Electronébullisation Electrospray.

Le soluté à analyser pénètre dans la source *via* un capillaire métallique. Un champ électrique de 2 000 à 4 000 volts est établi entre le capillaire et une électrode annulaire, ce champ électrique intense charge les gouttelettes de liquide qui se forment à la sortie du capillaire. Le solvant contenu dans les gouttelettes est évaporé par collisions avec un gaz inerte (généralement l'azote, à une pression ≈ 1 Pa et un débit ≈ 100 mL/min). Au fur et à mesure de l'évaporation, les gouttelettes se scindent en gouttelettes de plus petites tailles, ce processus peut conduire à la formation d'ions totalement désolvatés, éventuellement multiplement chargés. Une colonne Phenomenex en phase inverse a été utilisée (Kinetex, 2,6 μ , silice greffée C18, 100 x 2,1 mm).

La calibration a été effectuée en utilisant le tyrosyl-tyrosyl-tyrosine (Sigma Aldrich) avec un $m/z = 508,2084$ en mode ESI+. Ceci a permis la détermination de la masse exacte des composés détectés. Les scans ont été réalisés sur le domaine m/z 90-600. Les compositions élémentaires ont été déterminées en utilisant le logiciel MassLynx et en choisissant les éléments C, H, N, O, S et P comme éléments possibles. L'erreur maximale admise est de 10 ppm pour les analyses LC/MS. Les masses exactes en MS² ont été réalisées en utilisant la masse du composé parent $[M+H]^+$ comme référence. Dans ces conditions, la déviation maximale tolérée est de 20 ppm.

3.5. Mesure du carbone organique total dissous (COT)

Les mesures du carbone organique total dissous ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A.

Pour étudier la minéralisation des produits et leurs photoproduits, nous avons utilisé la méthode COT (Carbone Organique Total). Dans cette méthode, la concentration en carbone total de l'échantillon (CT) est tout d'abord déterminée en transformant la totalité du carbone (CI + COD) de l'échantillon en dioxyde de carbone. La concentration en carbone inorganique (CI) est ensuite déterminée, la concentration en carbone organique dissous (COD) - ou en carbone organique total (COT) si l'échantillon n'a pas été filtré - étant obtenue par la différence CT - CI. En pratique, le dosage se fait par ces étapes :

- L'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique puis introduit via une vanne, placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C.
- Le dioxyde de carbone issu de la combustion combiné au carbone inorganique présent initialement dans l'échantillon est alors purgé par l'air puis transféré à l'aide de cet air vers le détecteur infra rouge, via le réacteur IC, un système d'assèchement, un piège à chlorure et un filtre à poussières montés en série. La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total de l'échantillon.
- Pendant que l'analyse du CT se termine, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur .
- Le carbone inorganique est alors transformé en CO₂, lequel est envoyé vers le détecteur après assèchement. Le détecteur intègre l'aire sous pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon.

La détection du CO₂ formé se fait dans la cellule NDIR (Non Dispersif Infra-Red gaz). Dans cette cellule, une source émet des radiations infrarouges ($\lambda = 4,3 \mu\text{m}$) dans deux cavités (échantillon et référence). La cavité de l'échantillon est balayée par l'air chargé en CO₂ provenant de l'échantillon. La cavité référence, scellée, est remplie d'argon. Le passage de CO₂ dans la cavité absorbe de l'énergie, il se crée donc un déséquilibre de température et donc de pression entre les deux cavités d'où une déflexion du diaphragme métallique qui sépare les deux cavités. La mesure de cette déflexion est proportionnelle à la quantité de CO₂. La quantification du TC dépend d'un étalonnage préalable réalisé à l'aide de téréphtalate de sodium et bicarbonate sodium. de La droite d'étalonnage est donnée (figure 2.4) ci-dessous.

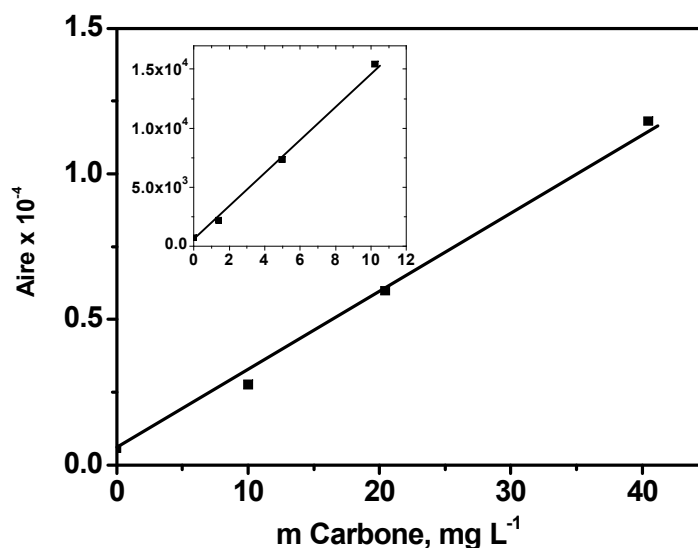


Figure 2.4 : Droite d'étalonnage du TC.

Le logiciel de commande de l'appareil calcule alors la concentration en carbone organique dissous (COD) – ou en carbone organique total (COT) si l'échantillon d'eau n'a été préalablement filtré - par la différence $COD = CT - CI$.

4. Détection des radicaux hydroxyles

4.1. Piégeage par la coumarine

La Coumarine est un composé peu fluorescent qui a l'avantage de réagir spécifiquement avec les radicaux hydroxyles ([127, 128]) (Schéma 2.4). En solution aqueuse, la Coumarine va être transformée en 7-Hydroxy-coumarine, (7-HC) composé fluorescent tel que :

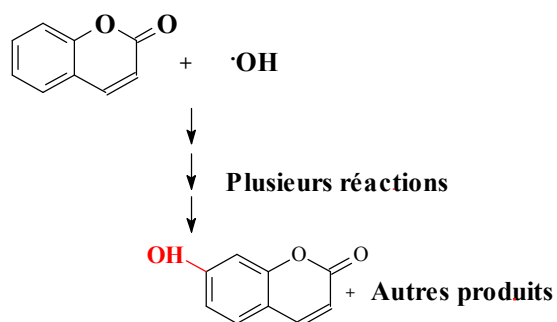


Schéma 2.4 : Réaction des radicaux $\cdot OH$ sur la coumarine.

La fluorescence sera ainsi proportionnelle au nombre de molécule de 7-HC formée, lui-même proportionnel au nombre de radicaux $\cdot\text{OH}$ pouvant réagir localement. En effet la fluorescence des autres isomères (3HC, 4HC,...) est négligeable devant celle de la 7HC [129]. Cette technique permet de détecter des teneurs en radicaux hydroxyles de l'ordre $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ pour des concentrations en Coumarine relativement basses ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

4.2. Piégeage par l'acide téréphtalique

L'acide téréphtalique est aussi connu sous le nom d'acide benzène-1,4-dicarboxylique ou acide paraphtalique. Il a la formule développée suivante (Schéma 2.5):

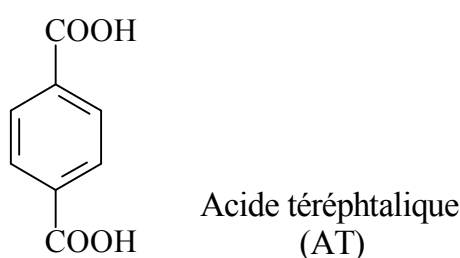


Schéma 2.5 : Formule de l'acide téréphtalique.

Il réagit avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide hydroxytéréphtalique (HT) (schéma 2.6). Etant donné que HT est très fluorescent, nous avons suivi cette réaction grâce à la mesure de la fluorescence. La longueur d'excitation est de 320 nm et la longueur d'émission est 420 nm, qui correspondent à la fluorescence maximale de HT (Schéma 2.6).

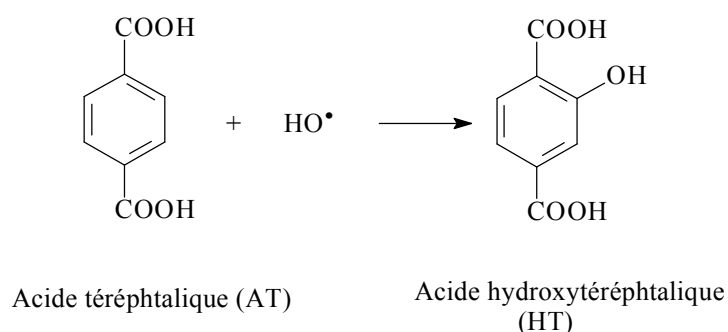


Schéma 2.6 : Réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur l'acide téréphtalique.

Sa réaction avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide hydroxytéréphthalique (HT) a été aussi suivie par HPLC et la séparation a été effectuée en utilisant comme éluant de l'eau acidifiée (1% d'acide formique) et de l'acétonitrile (60/40 v/v) avec un débit de 1,0 mL min⁻¹.

5. Évaluation de la toxicité des pesticides étudiés

Les mesures de toxicité ont été effectuées au **Laboratoire de chimie de l'Environnement à l'université de Nova Gorica en Slovénie**.

Les mesures de toxicité ont été réalisées sur des solutions irradiées en fonction du temps d'irradiation en solution aqueuse (concentration de 15 mg.L⁻¹ dans le but de définir si les produits et les sous produits de leur dégradation présentent une toxicité plus importante.

La toxicité des solutions aqueuses pour chaque échantillon a été mesurée avec la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* à l'aide d'un appareil *LUMIStox* produit par la société DR LANGE et en s'appuyant sur la norme standard internationale ISO 11348-2. Les mesures de luminescences se font à $\lambda_{\text{émission}} = 485$ nm. Les échantillons sont traités au préalable avec une quantité appropriée en NaCl de façon à obtenir une concentration en NaCl égale à 2 g/100 mL (soit 2% en masse) et le pH est ajusté à 7 à l'aide d'une solution tampon.

Le pourcentage d'inhibition peut être déterminé en appliquant la formule suivante :

$$\% \text{ inhibition} = \frac{(I_{ct} - I_t)}{I_{ct}} \times 100$$
$$I_{ct} = f_k \times I_0$$

Avec :

- I_{ct} valeur voisine de l'intensité de luminescence,
- I_0 intensité de luminescence de la bactérie à $t=0$,
- I_t intensité de luminescence après ajout des organophosphorés et sulfonylurées,
- f_k facteur de correction ($f_k=0.9604$).

Chapitre 3

Photodégradation induite des sulfonylurées par excitation du peroxyde d'hydrogène et du Fer(III)

Chapitre 3 : Photodégradation induite des sulfonylurées par excitation du peroxyde d'oxygène et du fer(III)

1. Etude cinétique de dégradation des sulfonylurées par excitation du H₂O₂ et du fer

1.1. Propriétés spectroscopiques des sulfonylurées

Les sulfonylurées présentent des structures composées d'un noyau aromatique et d'un noyau hétérocyclique relié par un pont sulfonylurée -SO₂-NH-CO-NH- (Schéma 3.1). L'ensemble va conférer à la molécule l'ensemble des propriétés physico-chimiques, spectroscopiques et bien sûr ses propriétés de pesticide. Avant de commencer l'étude sur la transformation photoinduite des différentes sulfonylurées utilisées dans le cadre de ce travail, il convient d'explorer leurs différentes propriétés spectroscopiques. De plus, la présence des fonctions amines induit des équilibres de protonation-déprotonation et il est très important de connaître les différentes valeurs des constantes d'équilibre avant toute étude en solution. Les sulfonylurées présentent généralement une solubilité importante dans l'eau. Cette solubilité est très élevée en milieu alcalin puisque elle est environ 10 fois plus élevée à pH>8 par rapport au milieu acide. Cet effet est ainsi directement lié aux différents équilibres acido-basiques que présentent de tels composés.

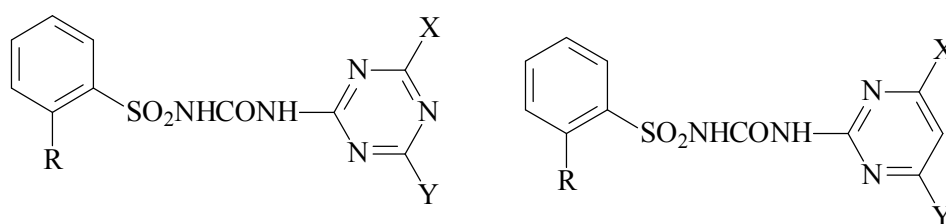


Schéma 3.1 : Structure générale des sulfonylurées.

1.1.1. Spectres d'absorption des sulfonylurées

Les spectres d'absorption des sulfonylurées utilisées dans le cadre de ce travail, Metsulfuron méthyle (**MTSM**), thifensulfuron méthyle (**TFSM**) et cinosulfuron (**CNS**) enregistrés en solution aqueuse et en milieu acide (pH<3,5) sont donnés sur la figure 3.1. Malgré une grande similitude dans les structures chimiques, les trois

composés montrent des spectres d'absorption UV complètement différents. Le tableau 3.1 rassemble les caractéristiques spectrales de ces trois composés en milieu acide. Le spectre d'absorption de **TFSM** présente deux maxima bien distincts à 230 et 248 nm correspondant à des transitions $\pi-\pi^*$. Les coefficients d'absorption molaires ont été estimés pour les deux maximums à environ $3,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Un épaulement est également visible à 277 nm correspondant fort probablement à une transition de type $n-\pi^*$. Des constations similaires peuvent être déduites du spectre d'absorption UV du **MTSM**. En ce qui concerne, le cinosulfuron (**CNS**), le spectre présente une bande $\pi-\pi^*$ à environ 222 nm ($\epsilon_{222} = 37500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) et une seconde bande bien distincte à 282 nm, attribuée à une transition $n-\pi^*$, avec un coefficient d'absorption molaire évalué à environ $5860 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Les différentes transitions de type $\pi-\pi^*$ sont dues aux structures aromatique et triazinique.

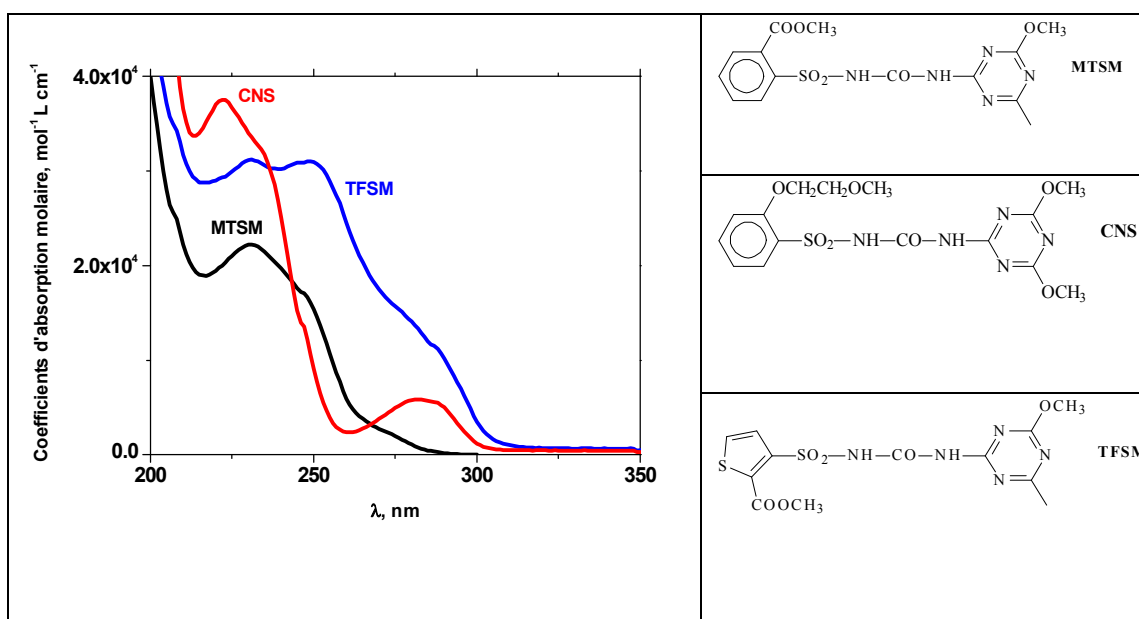


Figure 3.1 : Spectres d'absorption UV des sulfonilurées : Metsulfuron méthyle (**MTSM**), Thifensulfuron méthyle (**TFSM**) et Cinosulfuron (**CNS**); pH = 3,5.

Composé	Maximum d'absorption	Coefficient d'absorption molaire, $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$	Type de Transition
Metsulfuron méthyle	230 nm	22 500	$\pi-\pi^*$
	245 nm	18 500	$\pi-\pi^*$
	269 nm (ép.)	2900	$n-\pi^*$
Thifensulfuron méthyle	230 nm	30 000	$\pi-\pi^*$
	248 nm	30 000	$\pi-\pi^*$
	277 nm (ép.)	14 300	$n-\pi^*$
Cinosulfuron	222 nm	37 500	$\pi-\pi^*$
	232 nm (ép.)	32 500	$\pi-\pi^*$
	284 nm	5860	$n-\pi^*$

Tableau 3.1 : Caractéristiques des spectres d'absorption UV du **MTSM**, **TFSM** et **CNS** en milieu acide (ép. : épaulement).

1.1.2. Evolution du spectre d'absorption en fonction du pH :

La dissolution des sulfonylurées en solution aqueuse s'accompagne d'une légère diminution du pH reflétant ainsi la présence d'un ou de plusieurs équilibres de protonation-déprotonation qu'il convient d'étudier plus précisément pour l'optimisation des conditions d'irradiation qui seront adoptées dans le cadre du traitement des eaux et au cours de ce travail. Ces équilibres sont forcément liés à la présence des fonctions NH du pont sulfonylurée (Schéma 3.2).

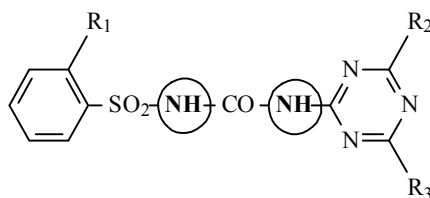


Schéma 3.2 : Fonctions NH responsables des équilibres acido-basiques.

L'évolution du spectre d'absorption du **CNS** en fonction du pH est représentée sur la figure 3.2. Elle a été obtenue en faisant varier le pH pour une solution de concentration constante égale à $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Des modifications importantes sont observées pour

les deux bandes d'absorption à 222 et 284 nm. Il est à noter qu'aucune évolution thermique (en absence de lumière et à température ambiante) n'a été observée dans nos conditions expérimentales et ceci dans tout le domaine de pH étudié ($2,5 < \text{pH} < 8,0$).

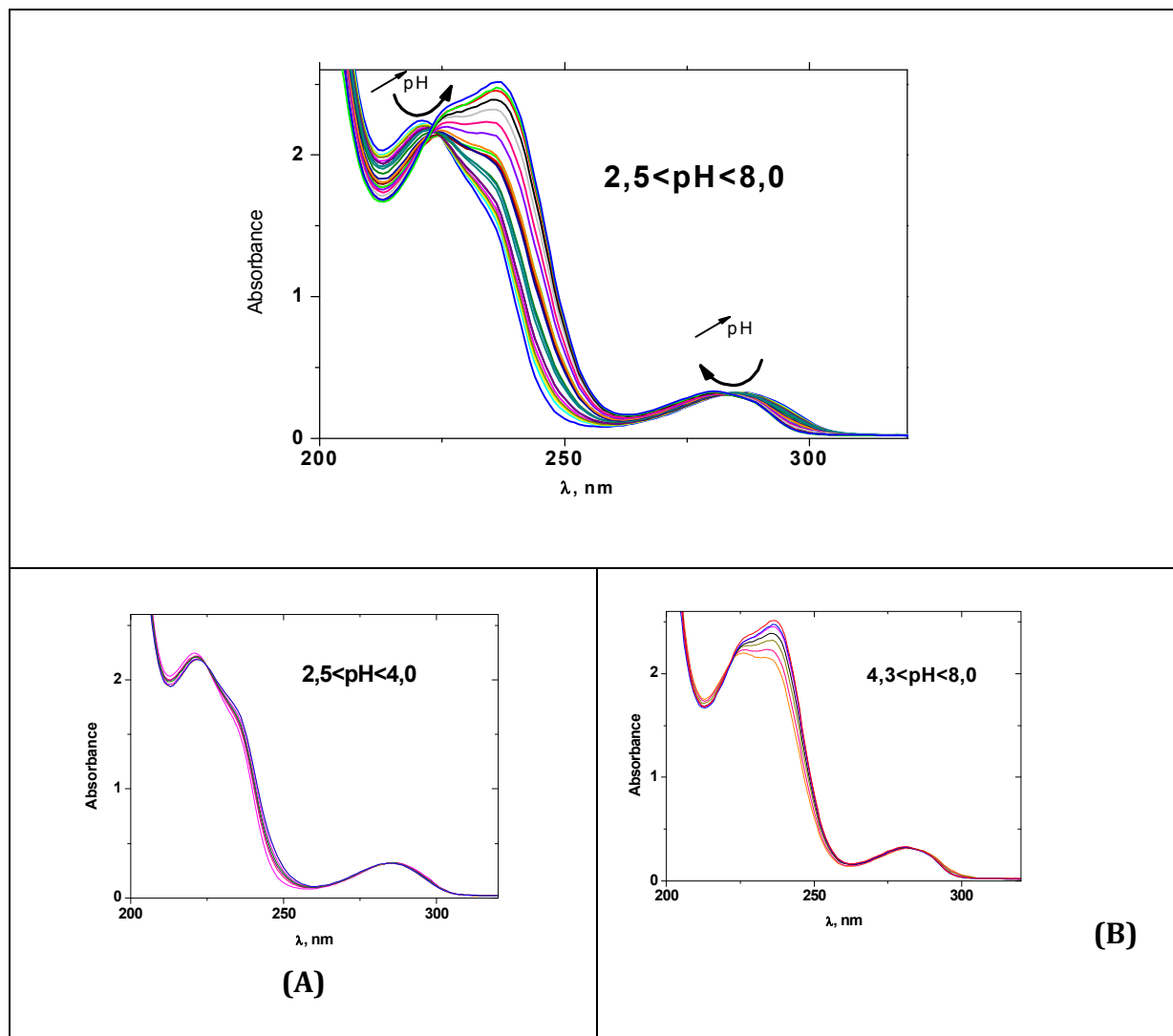


Figure 3.2 : Evolution du spectre d'absorption du cinosulfuron (CNS), $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, en fonction du pH. Dans le domaine de pH : (A) 2,5-4,0 et (B) 4,3-8,0.

Lors de l'augmentation du pH dans le domaine 2,5-4,0, la bande à 222 nm diminue dans un premier temps et elle est légèrement déplacée dans le rouge avec l'apparition d'un point isobestique à 224,5 nm (Figure 3.2.A). Dans ce domaine de pH, de très faibles variations sont observées pour la bande à 284 nm. Pour des pH supérieures à 4,0, la variation du spectre d'absorption est beaucoup plus significative et ceci pour les deux bandes d'absorption. Un déplacement plus important dans le rouge est observé pour la bande d'absorption à 222 nm et une augmentation de l'absorbance à 236 nm. Il est à noter que le point isobestique à 224,5 nm (détecté précédemment en milieu très acide)

disparaît pour être remplacé par un second point isobestique à 222 nm. La figure 3.3 représente l'évolution de l'absorbance aux deux longueurs d'onde 224,5 et 222 nm en fonction du pH. Elle montre clairement l'apparition d'un point isobestique à 224,5 qui disparaît au profit d'un second point isobestique à 222 nm. La différence entre les deux points isobestiques n'est pas très importante mais très significative pour être signalée. Elle traduit probablement la présence de deux équilibres de protonation-déprotonation pour **CNS**. Ceci est fort probablement le résultat de la présence des deux groupements NH qui doivent posséder deux pKa différents mais proches. L'augmentation du pH induit également un déplacement de la bande d'absorption à 284 nm vers les courtes longueurs d'onde mais sans changement significatif de la valeur de l'absorbance et donc du coefficient d'absorption molaire.

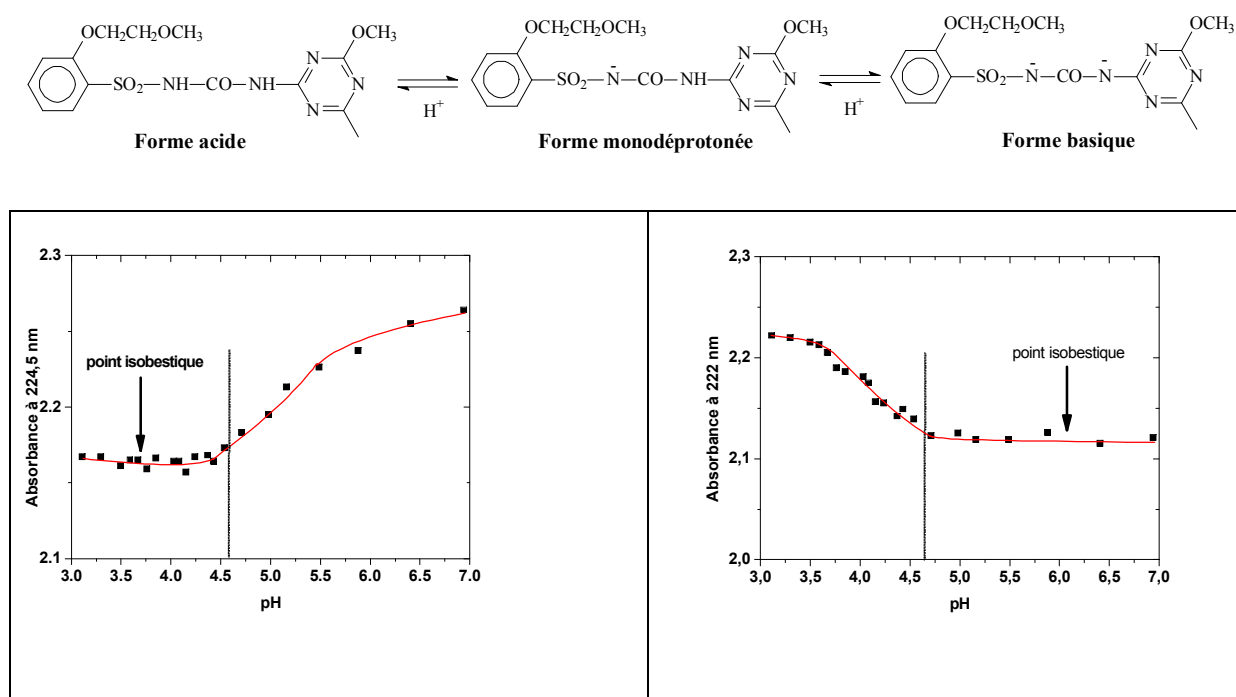


Figure 3.3 : Evolution des absorbances au niveau des points isobestiques à 224,5 et 222 nm.

Les spectres d'absorption UV des trois formes de **CNS** sont présentés sur la figure 3.4. La forme acide et la forme « monodéprotonée » présentent des spectres très similaires et par conséquent, de grandes difficultés pour distinguer ces deux formes dans le domaine de pH 3,0-4,2. Par contre la forme basique peut être facilement détectée, étant donnée la grande variation du spectre d'absorption (maximas et coefficients d'absorption molaires).

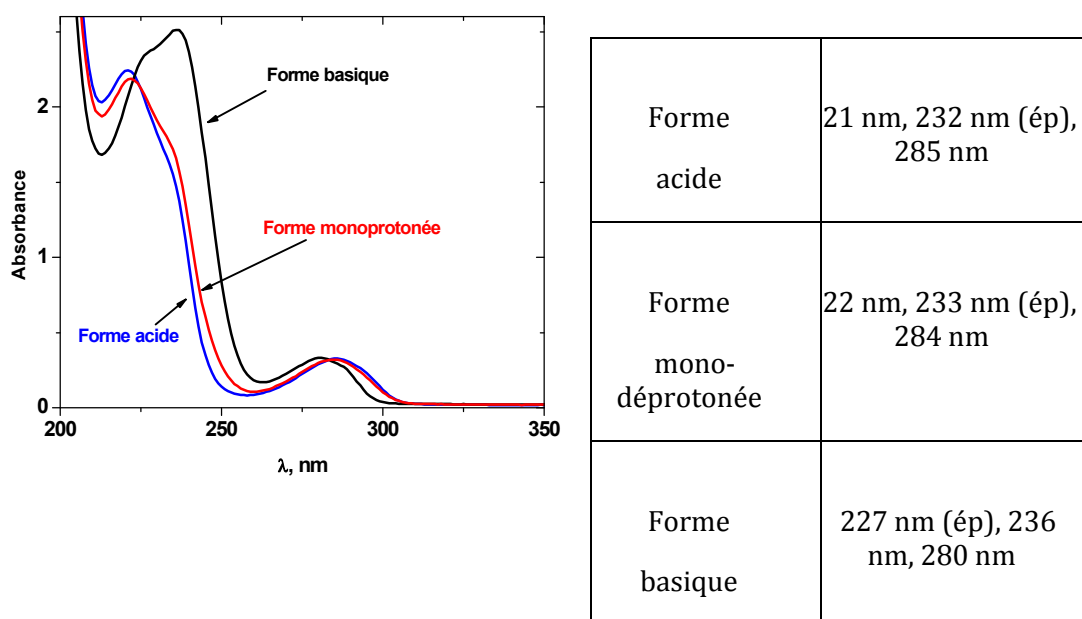


Figure 3.4: Spectres d'absorption UV et caractéristiques spectroscopiques des trois formes : acide, « monodéprotonée » et basique de CNS.

Afin d'estimer les valeurs des deux pKa, les variations de l'absorbance à différentes longueurs d'onde en fonction du pH ont été tracées. Deux longueurs d'onde significatives ont été choisies pour atteindre cet objectif à savoir : 221 nm et 236 nm (Figure 3.5).

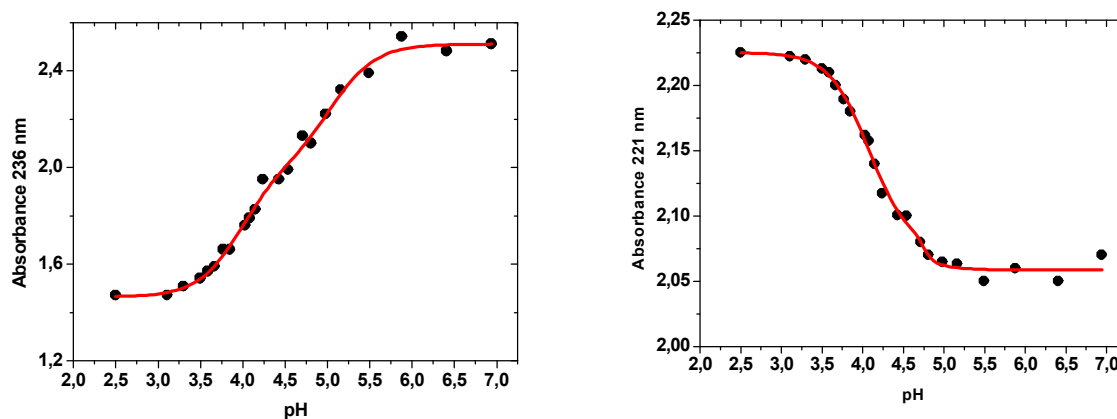


Figure 3.5 : Evolution de l'absorbance de CNS à 236 et 221 nm en fonction du pH. Le tracé correspond à l'ajustement mathématique des données expérimentales à l'aide de l'équation à 5 paramètres donnée dans le texte.

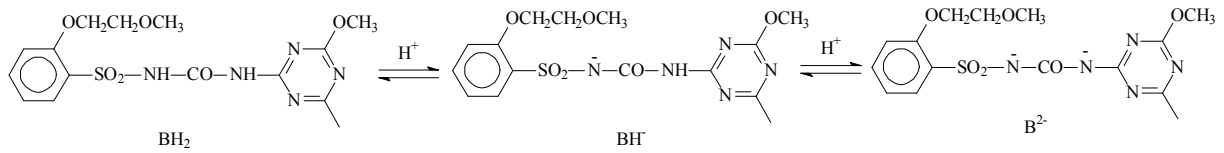
La figure 3.5 montre clairement que la variation de l'absorbance est obtenue pour un domaine important de pH (variation comprise entre 3,2 et 4,8). Ce large domaine est

attribué à la présence des deux pKa très proches. La valeur du pKa₁ donnée dans la littérature [130], pKa = 4,72, est voisine de celle qu'on pourrait déduire des graphes précédents. Afin d'évaluer plus précisément les deux pKa du **CNS**, un ajustement mathématique des données expérimentales est donc nécessaire.

Pour une concentration donnée C_{totale}, les équilibre suivants peuvent être écrits pour le composé **CNS** (BH₂) :



Où



Et avec

$$K_{a1} = [\text{BH}_2]/([\text{BH}^-] [\text{H}^+]) ; K_{a2} = [\text{B}^{2-}]/([\text{BH}^-] [\text{H}^+]) \text{ et } C_{\text{totale}} = [\text{BH}_2] + [\text{BH}^-] + [\text{B}^{2-}]$$

Les expressions des proportions (α_i) de chacun des constituants du milieu en fonction du pH et à une concentration totale, C_{totale}, donnée peuvent ainsi être déduites:

$$\alpha_{\text{BH}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\alpha_{\text{BH}^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

$$\alpha_{\text{B}^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}$$

L'absorbance totale de la solution, A_{totale} = A_{BH₂} + A_{BH⁻} + A_{B²⁻}, de concentration C_{totale} constante et à une longueur d'onde donnée conduit à une expression reliant plusieurs paramètres : pH, K_{a1}, K_{a2}, ε_{BH₂}, ε_{BH⁻} et ε_{B²⁻}.

$$A_{\text{totale}} = \ell C_{\text{totale}} \frac{\varepsilon_{\text{BH}_2^+} 10^{-2\text{pH}} + \varepsilon_{\text{BH}} \text{Ka}_1 10^{-\text{pH}} + \varepsilon_{\text{B}^{2-}} \text{Ka}_1 \text{Ka}_2}{10^{-2\text{pH}} + \text{Ka}_1 10^{-\text{pH}} + \text{Ka}_1 \text{Ka}_2}$$

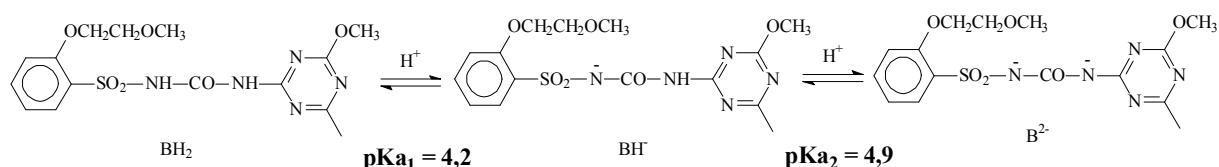
Avec ℓ le trajet optique (égal à 1 cm dans nos conditions expérimentales) et ε_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i à une longueur d'onde donnée.

L'ajustement mathématique des données expérimentales données dans la figure 3.5 conduit à la détermination des différents paramètres inconnus : Ka_1 , Ka_2 , $\varepsilon_{\text{BH}_2}$, $\varepsilon_{\text{BH}^-}$ et $\varepsilon_{\text{B}^{2-}}$ connaissant la constante totale $C_{\text{totale}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Il a été effectué à plusieurs longueurs d'onde et en particulier aux maximums d'absorption de la forme acide et de la forme déprotonée. Les différents résultats sont consignés sur le tableau 3.2 suivant :

	Longueurs d'onde d'analyse			
	236 nm		221 nm	
$\varepsilon_{\text{BH}_2} (\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$	33700	$\text{pKa}_1 = 4,07$ $\text{pKa}_2 = 5,04$	37200	$\text{pKa}_1 = 4,36$ $\text{pKa}_2 = 4,82$
$\varepsilon_{\text{BH}^-}$	34300		36300	
$\varepsilon_{\text{B}^{2-}}$	42200		34300	
Ka_1	$8,4 \times 10^{-5}$		$4,38 \times 10^{-5}$	
Ka_2	$9,1 \times 10^{-6}$		$1,5 \times 10^{-5}$	

Tableau 3.2: Valeurs des paramètres Ka_1 , Ka_2 , $\varepsilon_{\text{BH}_2}$, $\varepsilon_{\text{BH}^-}$ et $\varepsilon_{\text{B}^{2-}}$ obtenus par ajustement mathématique des données expérimentales.

Le coefficient d'absorption molaire obtenu à 221 nm est en parfait accord avec celui trouvé expérimentalement en milieu acide, $37500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Nous pouvons également noter la similitude des caractéristiques spectroscopiques des formes BH_2 et BH^- . Les valeurs des deux pKa sont donc évaluées : 4,2 et 4,9.



Un traitement similaire a été effectué pour les deux autres sulfonilurées MTSM et TFSM et les pKa sont donnés sur le tableau 3.3 :

Sulfonilurées	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₁ littérature [130]
CNS	4,2	4,9	4,72
MTSM	3,2	3,9	3,2
TFSM	3,3	4,0	4,0

Tableau 3.3: Valeurs des paramètres pKa des sulfonilurées obtenues à partir des données expérimentales et celles citées dans la bibliographie.

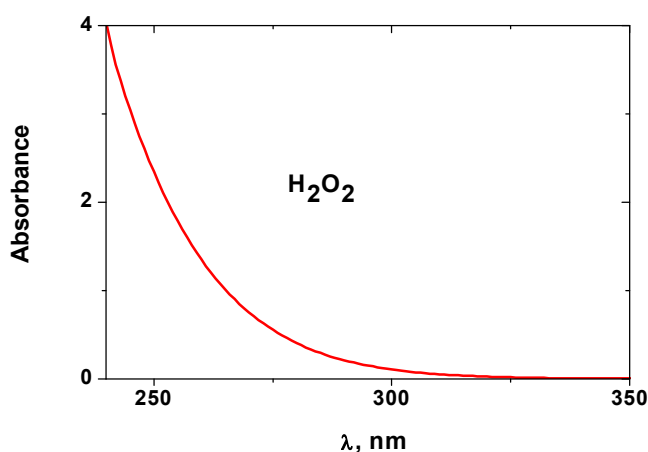
1.2. Dégradation des sulfonilurées par excitation de H₂O₂ et de fer

L'étude de la transformation des sulfonilurées par excitation UV du peroxyde d'hydrogène a été principalement abordée avec les trois formes des sulfonilurées. Etant données les valeurs des pKa, celles-ci sont susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles et dans les eaux à traiter. Les irradiations ont été effectuées sous excitation à 254 nm et avec un simulateur solaire (Suntest : $\lambda > 295$ nm). Comme précisé dans le paragraphe précédent, la plupart des sulfonilurées absorbent dans ce domaine de longueurs d'onde et sont parfaitement susceptibles de conduire à une transformation photochimique directe. Dans nos conditions expérimentales et sur la durée d'irradiation utilisée, la disparition observée est principalement due à l'excitation du peroxyde d'hydrogène puisque le rendement quantique sous excitation directe des sulfonilurées est faible devant celui du peroxyde d'hydrogène qui est voisin de l'unité. Dans nos conditions, l'excitation monochromatique à 254 nm est susceptible de conduire également à la photolyse directe des pesticides étudiés. Les concentrations de peroxyde d'hydrogène et du pesticide ont été ainsi choisies pour privilégier l'absorption des photons par le précurseur des radicaux hydroxyles ce qui permet dans nos conditions expérimentales de négliger toute réaction photochimique directe du pesticide.

Dans un premier temps, l'étude du système H₂O₂ seul sous excitation à 254 nm et en Suntest a été réalisée afin de quantifier et analyser les espèces réactives mises en jeu.

1.2.1. Irradiation UV du peroxyde d'hydrogène

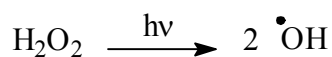
Le spectre d'absorption UV du peroxyde d'hydrogène est présenté sur la figure 3.6 pour une concentration voisine de 0,1 mol L⁻¹. Il montre une absorption continue et ceci principalement à des longueurs d'ondes inférieures à 320 nm. Dans l'ensemble du domaine d'absorption les coefficients d'absorption molaire sont faibles ce qui nécessite l'utilisation de concentration relativement élevée.



λ, nm	ε, mol ⁻¹ L cm ⁻¹	λ, nm	ε, mol ⁻¹ L cm ⁻¹
400	6,0x10 ⁻⁴	280	4,2
380	2,2x10 ⁻³	260	1,3
360	1,0x10 ⁻²	254	19,6
340	4,7x10 ⁻²	240	35
320	2,2x10 ⁻¹	220	76
300	1,0	200	140

Figure 3.6 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène à la concentration de 0,1 mol L⁻¹ et coefficients d'absorption molaires.

L'irradiation à 254 nm, d'une solution de H₂O₂ est connue pour générer des radicaux hydroxyles par coupure homolytique de la liaison O-O. Ce sont ces radicaux qui vont être utilisés pour induire la transformation des sulfonylurées [131, 132].



Le système H_2O_2 sous excitation photochimique est un milieu très complexe puisqu'à la suite de la génération des radicaux hydroxyles, plusieurs autres espèces réactives sont formées et ainsi plusieurs réactions sont susceptibles d'avoir lieu (Tableau 3.4). La réaction la plus critique, dans le cadre de notre travail, est celle impliquant le peroxyde d'hydrogène et le radical hydroxyle. Elle se produit avec une constante de vitesse d'environ $2,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. L'effet de la concentration initiale de l'eau oxygénée sera donc systématiquement étudié afin de rendre cette réaction minoritaire.

Afin de mettre en évidence et de quantifier les radicaux hydroxyles formés sous excitation lumineuse dans nos conditions expérimentales, nous avons utilisé deux méthodes différentes : sous irradiation continue et sous excitation laser (dans ce dernier cas l'excitation a été effectuée à 266 nm). Les deux reposent sur le piégeage du radical hydroxyle pour générer des entités absorbantes à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm et/ou fluorescentes.

Réactions	Constante de vitesse ($\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)	Références
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	Weinstein et al, 1979 [133]
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$7,5 \times 10^9$	Christensen et al, 1992 [134]
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,0 \times 10^9$	Buxton et al, 1988 [135]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,5	Weinstein et al, 1979 [133]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,6 \times 10^5$ $8,3 \times 10^5$	Weinstein et al, 1979 Bielski et al, 1985 [133, 134]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$	Bielski et al, 1985 [136]
$\text{HO}_2^\bullet = \text{O}_2^\bullet + \text{H}^+$	$k_{\text{for}} = 1,58 \times 10^5$ $k_{\text{back}} = 1,0 \times 10^{10}$	Bielski et al, 1985 [133, 136]
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 \times 10^9$	Buxton et al, 1988 [135]
$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	$7,0 \times 10^9$	Buxton et al, 1988 Staehelin et al, 1984 [135, 137]

Tableau 3.4 : Réactions mises en jeu lors de l'excitation d'une solution de peroxyde d'hydrogène et les constantes de vitesses associées.

1.2.2. Mise en évidence des radicaux hydroxyles sous irradiation continue à 254 nm

Cette méthode est basée sur la capture du radical hydroxyle par l'acide téréphtalique (ou la coumarine) non ou peu fluorescent afin de générer un produit hydroxylé très fluorescent dont la détection est facile. La technique de fluorescence se démarque par sa très grande sensibilité. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'acide téréphtalique. Les spectres d'absorption et de fluorescence de l'acide téréphtalique (**AT**) et de l'hydroxy-téréphtalique (**HT**) sont donnés sur la figure 3.7. L'acide téréphtalique se caractérise par une unique bande d'absorption avec un maximum à 239 nm et une faible fluorescence avec un maximum à 430 nm. L'hydroxy-téréphtalique présente deux bandes d'absorption avec des maximums à 318 et 248 nm et une intense fluorescence dont le maximum est située à 428 nm.

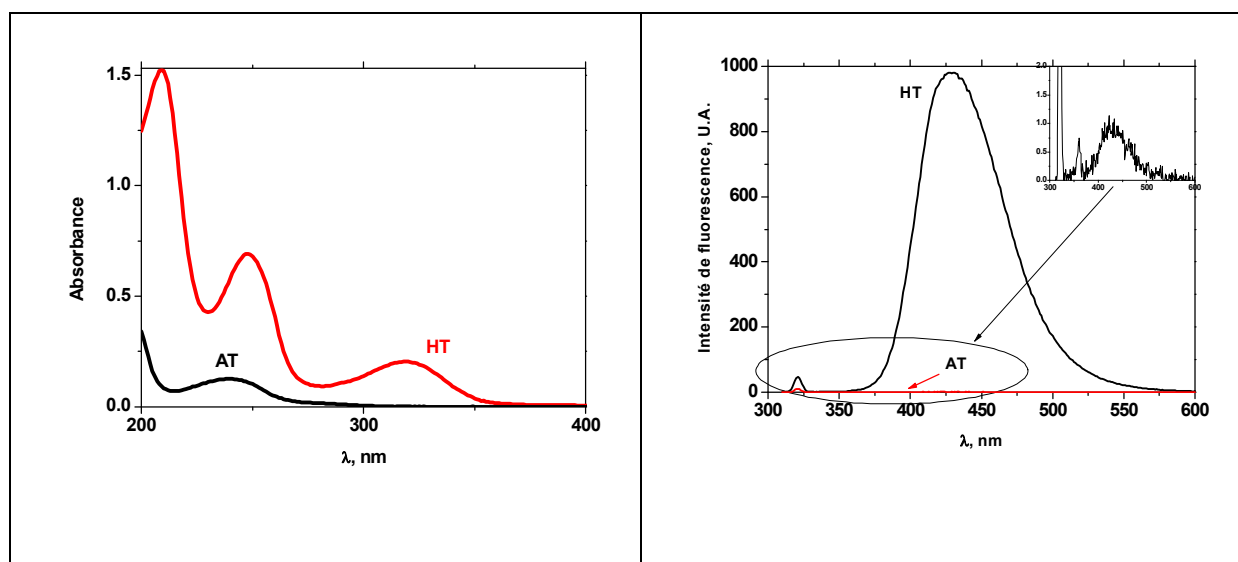


Figure 3.7: Spectres d'absorption et spectres de fluorescence de l'acide téréphtalique (**AT**), $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, et l'hydroxy-téréphtalique (**HT**), $2,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. $\lambda_{\text{excitation}} = 320$ nm.

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène à la concentration de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ en présence d'acide téréphtalique (AT) $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ à pH = 3,5, conduit à une disparition efficace de l'acide téréphtalique (AT) et la formation de l'hydroxy-téréphtalique (HT). Cette formation est suivie par fluorescence et par HPLC (Figure 3.8).

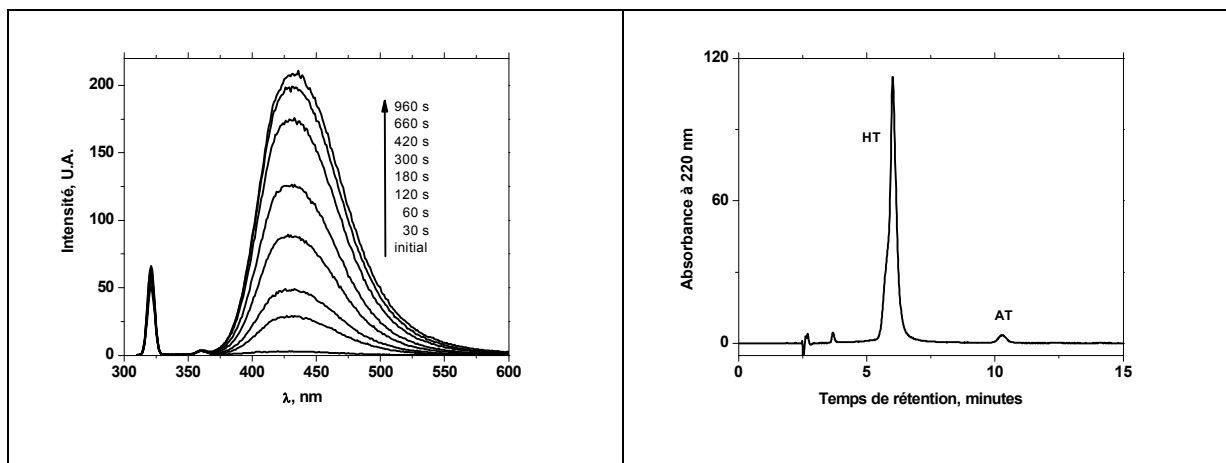


Figure 3.8 : Evolution du spectre de fluorescence sous excitation du mélange H_2O_2 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) /acide téréphthalique ($4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sous excitation à 254 nm ($\lambda_{\text{excitation}} = 320 \text{ nm}$) à pH =3,5.

Le chromatogramme HPLC et le spectre de fluorescence confirment la génération efficace de l'hydroxy-téréphthalique par irradiation de l'acide téréphthalique. Le tracé de l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'irradiation permet de montrer que la fluorescence augmente régulièrement pour atteindre un plateau à $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ en HT après environ 16 minutes d'irradiation (Figure 3.9.A). L'étalonnage du spectre de fluorescence nous permet d'atteindre la vitesse initiale de formation du composé HT. Elle a été évaluée à environ $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Elle permet d'estimer l'efficacité du système d'irradiation utilisé pour la production de radicaux hydroxyles. Il est à noter que cette vitesse initiale évolue avec la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène à cause de la quantité de lumière absorbée mais également à cause de la réaction du radical hydroxyle avec le peroxyde d'hydrogène (Figure 3.9.B).

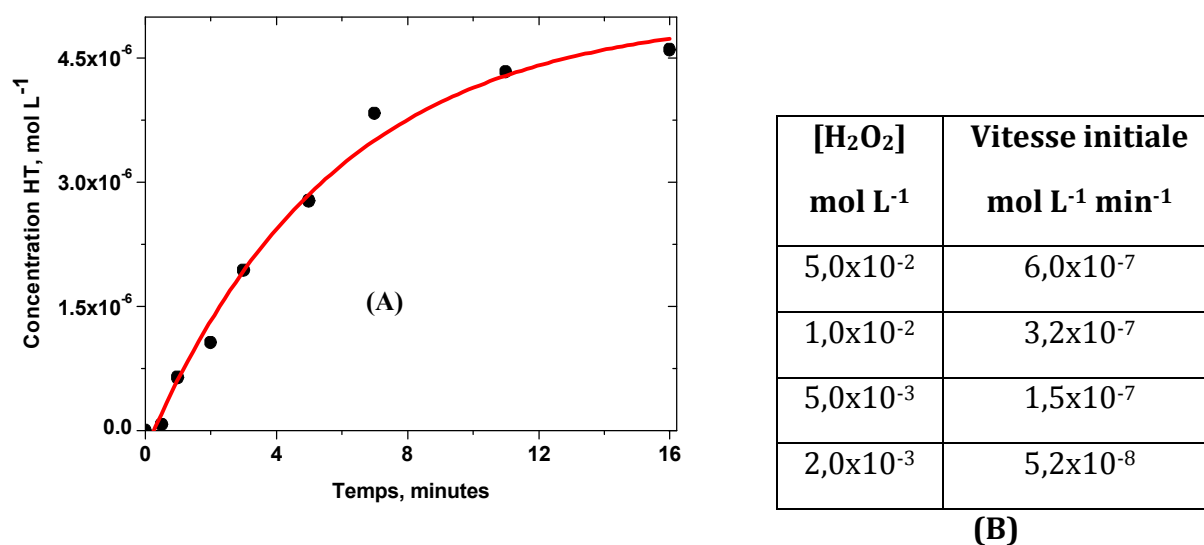
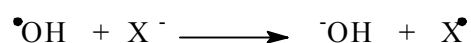


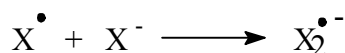
Figure 3.9 : (A) Evolution de la concentration de l'hydroxytéréphthalique en fonction du temps d'irradiation. [H₂O₂] = 5,0x10⁻³ mol L⁻¹ ; [AT] = 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, $\lambda_{\text{excitation}} = 254$ nm. (B) Variation de la vitesse initiale avec la concentration de peroxyde d'hydrogène ; [AT] = 4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, $\lambda_{\text{excitation}} = 254$ nm, pH = 3,5.

1.2.3. Mise en évidence des radicaux hydroxyles sous excitation laser à 266 nm

La détection indirecte des radicaux hydroxyles peut être effectuée par piégeage par des espèces inorganiques tels que X = SCN⁻, Cl⁻, N₃⁻, CO₃²⁻.... La réaction mise en jeu est une réaction de transfert d'électron permettant de générer un radical X[•]. Cette réaction doit être efficace (constante de vitesse élevée) et sélective (formation d'un composé unique).



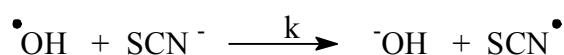
En présence de concentration élevée d'ions thiocyanate et chlorure, la formation de X[•] induit la formation des radicaux de type X₂^{•-} de courte durée de vie mais qui ont l'avantage d'absorber à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Etant donnée leur courte durée de vie, leur détection nécessite l'utilisation de la photolyse laser nanoseconde. Le radical anion SCN₂^{•-} absorbe avec un maximum à 500 nm alors que Cl₂^{•-} absorbe avec un maximum à 350 nm.



$$\text{SCN}_2^{\bullet -} : \lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$$

$$\text{Cl}_2^{\bullet -} : \lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$$

L'irradiation d'une solution de H_2O_2 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de thiocyanate d'ammonium ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à 266 nm et à pH = 3,5 conduit juste après l'impulsion laser à l'augmentation de l'absorbance à 500 nm (Figure 3.10.A). Cette formation est attribuée à la production en fonction du temps du radical anion $\text{SCN}_2^{\bullet -}$, comme l'atteste le spectre d'absorption obtenu après 250 ns. Le profil cinétique de formation permet d'accéder à la constante de vitesse de second ordre, k , de la réaction du radical hydroxyle avec l'anion thiocyanate. L'ajustement exponentiel du signal obtenu permet d'accéder à une telle constante :



$$f(x) = A * e^{(-k_{\text{obs}} * t)}$$

Où $k_{\text{obs}} = k [\text{SCN}^{-}]$ représente la constante vitesse de premier ordre apparent

La constante de vitesse de second ordre a pu être évaluée à $9,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ en parfait accord avec les valeurs données dans la littérature [135, 138].

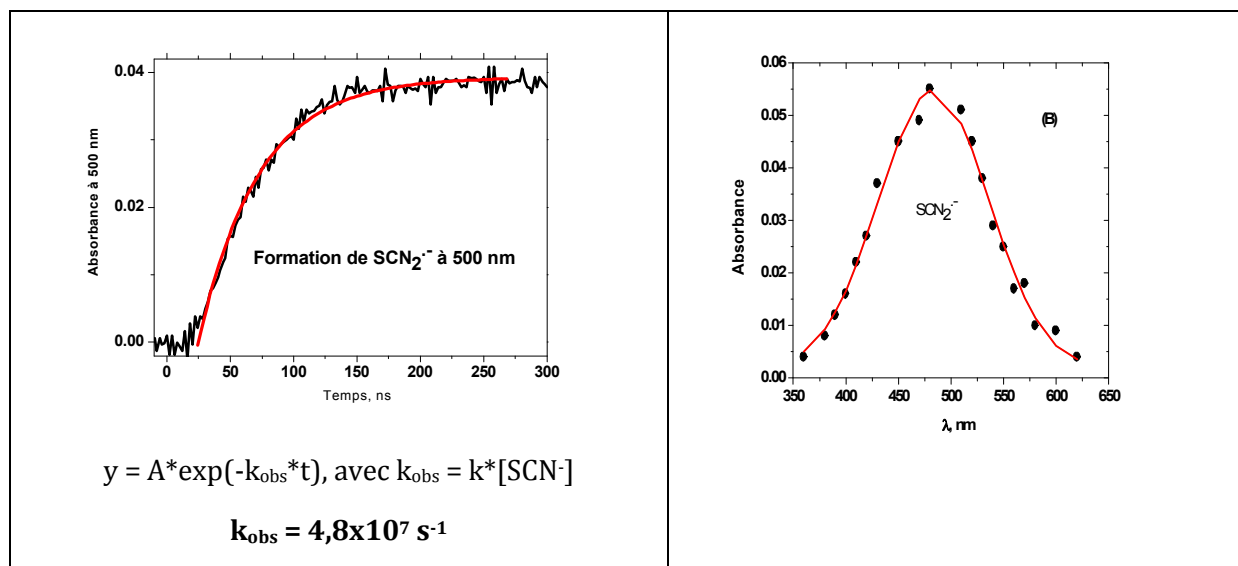


Figure 3.10 : (A) Evolution de l'absorbance à 500 nm (radical $\text{SCN}_2^{\bullet -}$) en fonction du temps obtenue par photolyse laser nanoseconde. (B) Spectre d'absorption visible obtenu après 250 ns. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SCN}^{-}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation laser à 266 nm.

La connaissance du coefficient d'absorption molaire du radical $\text{SCN}_2^{\cdot-}$ ($\epsilon_{500 \text{ nm}} = 7100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) permet, dans nos conditions expérimentales, de quantifier les radicaux hydroxyles produits. La quantité de radicaux hydroxyles produite en fonction de l'énergie du laser dans le domaine 5 mJ – 35 mJ est représentée sur la figure 3.11. Dans ce domaine d'énergie, le tracé est linéaire avec une pente évaluée à $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ mJ}^{-1}$.

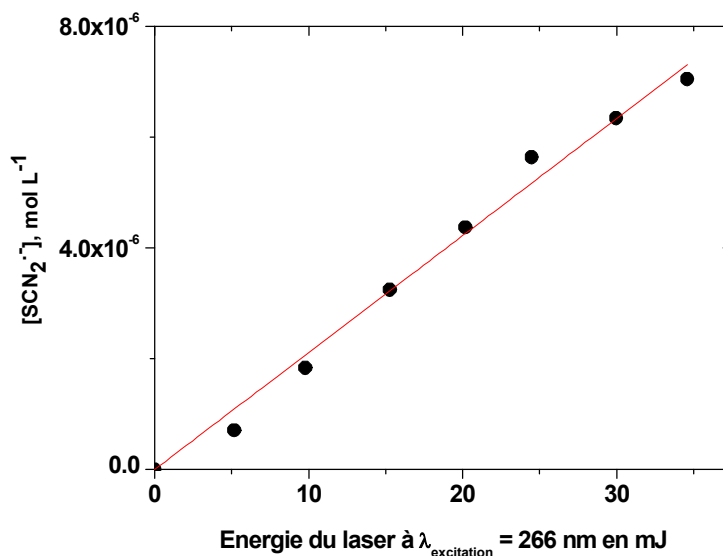


Figure 3.11: Evolution de la concentration du radical $\text{SCN}_2^{\cdot-}$ en fonction de l'énergie du laser à 266 nm. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SCN}^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5.

La production du radical hydroxyle a également pu être confirmée et quantifier par le piégeage par l'ion chlorure. La réaction permet la production du radical Cl^{\cdot} , qui en présence d'un excès de chlorure génère le radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$. L'irradiation de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de chlorure ($3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) et à pH = 3,5 montre l'apparition d'une bande d'absorption avec un maximum à 350 nm caractéristique du radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (Figure 3.12). Le signal de sa formation permet, comme précédemment, d'accéder à la constante de vitesse de second ordre de la réaction du radical hydroxyle avec l'ion chlorure. Celle-ci a été évaluée à environ $9,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

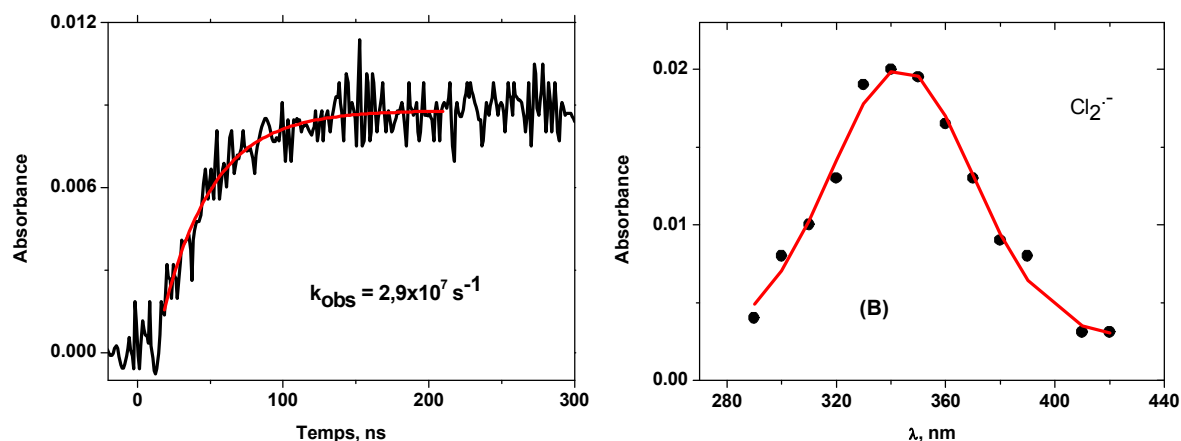


Figure 3.12 : (A) Evolution de l'absorbance à 350 nm (radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$) en fonction du temps obtenue par photolyse laser nanoseconde. (B) Spectre d'absorption UV obtenu après 250 ns. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation laser à 266 nm.

1.2.4. Comportement photochimique des sulfonylurées par excitation du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier le pourcentage de conversion des sulfonylurées sous excitation directe à 254 nm et bien sûr le comparer à celui obtenu, pendant la même période de temps, en présence de H_2O_2 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à la fois sous excitation à 254 nm et à l'abri de la lumière. Cette évolution a été suivie par chromatographie liquide HPLC.

L'excitation d'une solution de thifensulfuron methyl ($[\text{TFSM}] = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) seul à 254 nm conduit, avec notre système d'irradiation, à une disparition qui atteint environ 20 % au bout de 40 minutes d'irradiation. Au bout de cette période de temps, une solution maintenue à l'abri de la lumière et à température ambiante (environ 21°C) ne montre aucune évolution significative de la concentration (environ 2 %). Des remarques similaires ont été obtenues avec les deux autres sulfonylurées, metsulfuron méthyle (**MTSM**) et Cinosulfuron (**CNS**). Dans les trois cas, sous excitation et en présence de peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), une disparition plus importante des pesticides est observée. Celle-ci est totale après 50 minutes d'irradiation pour le **TFSM**. Les différents résultats sont consignés dans la figure 3.13. Ils montrent clairement que, dans nos conditions expérimentales, la disparition est essentiellement due à l'excitation

UV du peroxyde d'hydrogène. Les faibles rendements quantiques de la phototransformation directe des pesticides permettent d'expliquer le faible pourcentage de conversion. Ils sont estimés à $1,1 \times 10^{-2}$, $1,4 \times 10^{-2}$ et $2,5 \times 10^{-2}$ pour **TFSM**, **MTSM** et **CNS** respectivement.

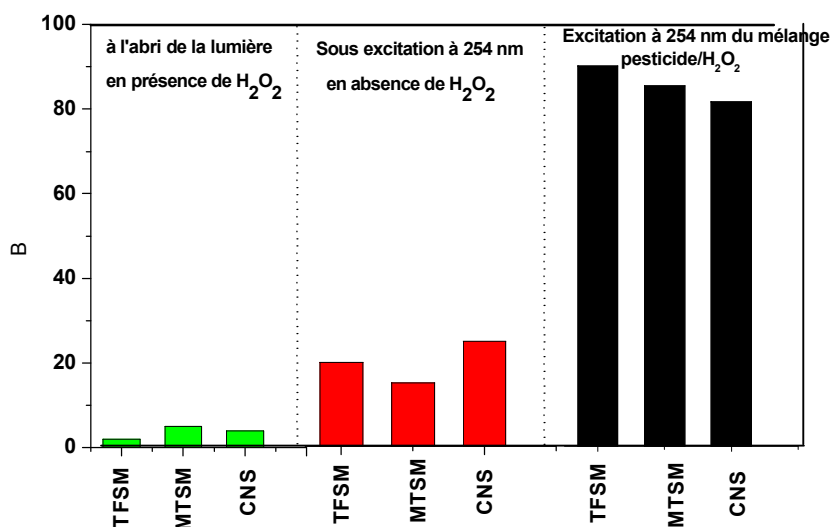


Figure 3.13 : Taux de conversion des sulfonylurées avec une concentration de $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en solution en absence et en présence de H₂O₂ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) avec et sans excitation à 254 nm après 40 minutes.

Comme pour tous les autres composés, la disparition du **TFSM** a été suivie par HPLC et en fonction du temps d'irradiation. Cette disparition est efficace (Figure 3.14.A) et elle permet la formation de plusieurs produits dont l'élucidation et la formation seront discutées ultérieurement. Elle se produit en suivant une cinétique d'ordre un apparent. La constante de vitesse a été évaluée à environ $6,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Il est à noter que seulement 10 % de disparition ont été observés lors d'une irradiation de 60 minutes en présence de 2-propanol à 0,1%. Ceci confirme l'implication des radicaux hydroxyles dans le processus de disparition de **TFSM** (Figure 3.14.B).

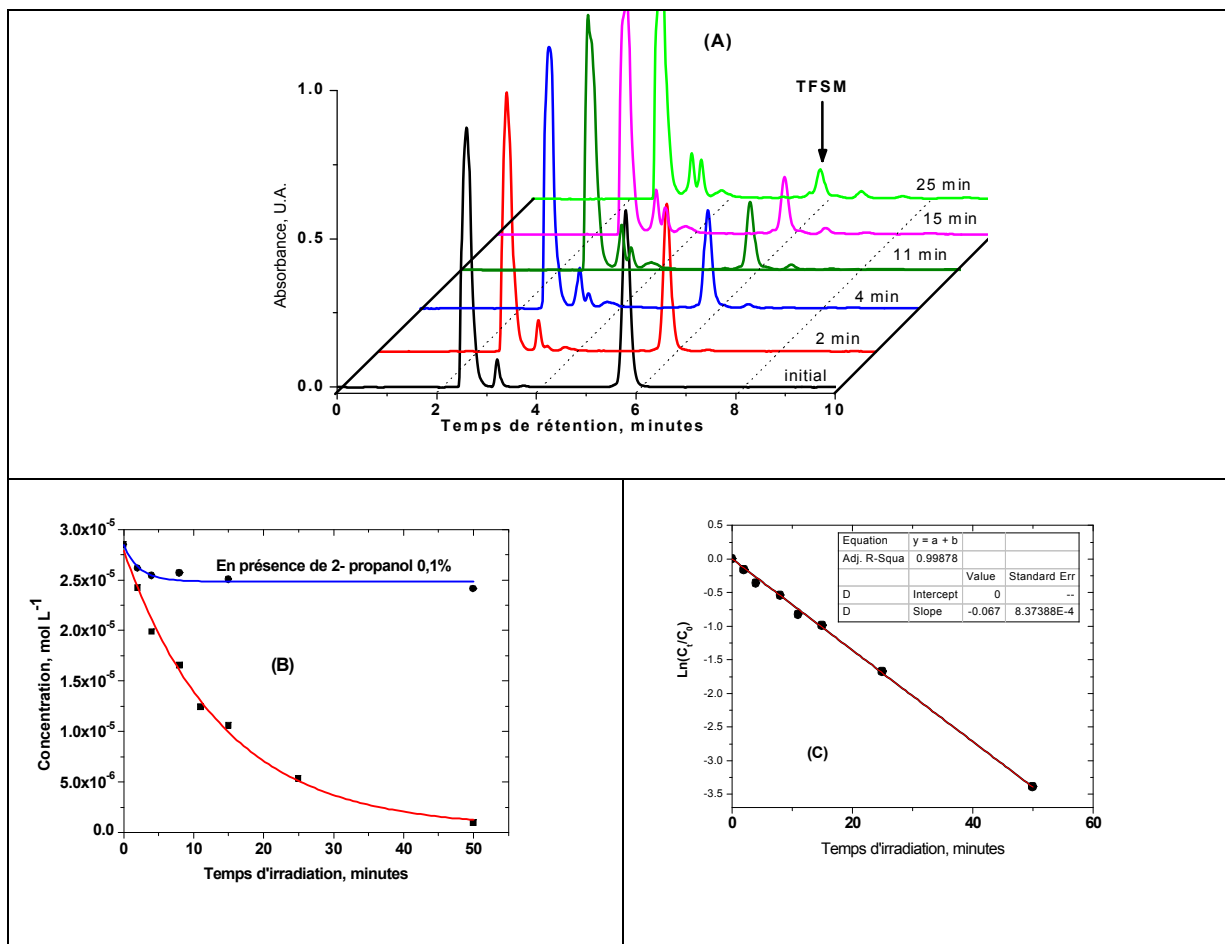


Figure 3.14 : (A) Evolution du chromatogramme HPLC en fonction du temps d'irradiation. (B) Cinétique de disparition de **TFSM** en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence de 2-propanol 0,1% (C) Tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation. $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, $[TFSM] = 2,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 254 nm.

Des études similaires ont été effectuées pour les autres sulfonylurées. Les constantes de vitesses de premier ordre ont été évaluées à $4,0 \times 10^{-2}$ et $5,7 \times 10^{-2}$ min⁻¹ pour **MTSM** et **CNS** respectivement

1.2.4.1. Effet de la concentration initiale du pesticide

L'effet de la concentration initiale du substrat a été étudié sur un domaine de concentration compris entre $2,0 \times 10^{-6}$ et $7,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Les constantes de vitesse de premier ordre sont répertoriées pour le **TFSM** sur le tableau 3.5. La constante k augmente puis diminue lorsque la concentration du sulfonylurée augmente. Dans nos conditions expérimentales, un maximum est obtenu pour une concentration voisine de $3,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A faible concentration, le radical hydroxyle réagit principalement avec le précurseur à savoir le peroxyde d'hydrogène alors qu'à forte concentration,

l'absorbance du mélange augmente induisant un effet filtre. Ce dernier effet a pour conséquence la diminution de manière très significative la quantité de radicaux hydroxyles produits. Des conclusions similaires ont été obtenues pour le **MTSM** et le **CNS**.

[TFSM], mol L ⁻¹	k, min ⁻¹
2,0x10 ⁻⁶	3,0x10 ⁻² min ⁻¹
1,2x10 ⁻⁵	5,1x10 ⁻² min ⁻¹
3,2x10 ⁻⁵	6,7x10 ⁻² min ⁻¹
7,0x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻² min ⁻¹

Tableau 3.5 : Variation de la constante de vitesse de disparition de **TFSM** en fonction de la concentration initiale du pesticide. [H₂O₂] = 5,0x10⁻³ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 254 nm.

1.2.4.2. Effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène

Etant donné que le peroxyde d'hydrogène joue, dans le mélange réactionnel, le double rôle de précurseur des radicaux hydroxyles mais également de piège de ces mêmes radicaux, nous avons jugé nécessaire d'étudier l'effet de sa concentration initiale sur la vitesse de disparition des pesticides. La vitesse de disparition a été étudiée en faisant varier la concentration de H₂O₂ dans le domaine 1,0x10⁻³ - 5,0x10⁻² mol L⁻¹. L'absorbance de la solution à la longueur d'excitation varie ainsi de 0,02 à 1,0. Le tableau 3.6 reporte la constante de vitesse de premier ordre, k, à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène mais à une concentration de **TFSM** fixée à 3,2x10⁻⁵ mol L⁻¹. Il montre que pour une concentration de 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, le pourcentage de conversion est de 36% pour dix minutes d'irradiation alors qu'il n'est que de 49 % lorsque la concentration est 5 fois plus importante. Cet effet est accentué avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂. Ce résultat est essentiellement dû à la réaction de capture des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène et qui a pour conséquence la très faible augmentation de la vitesse de dégradation du sulfonyle.

[H₂O₂] ; mol L⁻¹	Intensité absorbée Photons cm⁻² s⁻¹	k, min⁻¹	% de conversion après 10 minutes d'irradiation
1,0x10 ⁻³	6,2x10 ¹²	4,5x10 ⁻²	36
5,0x10 ⁻³	2,8 x10 ¹³	6,7x10 ⁻²	49
1,0x10 ⁻²	5,1 x10 ¹³	8,5x10 ⁻²	51
5,0x10 ⁻²	1,2 x10 ¹⁴	9,2x10 ⁻²	60

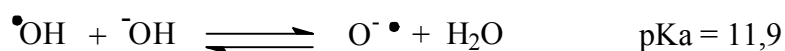
Tableau 3.6 : Variation de la constante de vitesse de disparition de **TFSM** en fonction de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène. [TFSM] = 2,85x10⁻⁵ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 254 nm. L'intensité incidente de la source d'irradiation est de 1,4x10¹⁴ photons cm⁻² s⁻¹.

1.2.4.3. Effet du pH initial de la solution

L'influence du pH initial de la solution sur la dégradation du **TFSM** (2,85x10⁻⁵ mol L⁻¹) sous excitation à 254 nm de peroxyde d'hydrogène (5,0x10⁻³ mol L⁻¹) est illustrée sur la figure 3.15. Dans le domaine de pH étudié, à température ambiante et sur la période utilisée pour les analyses, nous n'avons remarqué aucune évolution significative des solutions en absence d'irradiation. Quelque soit le pH étudié et sous excitation à 254 nm, la cinétique de disparition est de premier ordre apparent. La vitesse de disparition est presque une constante pour des valeurs de pH inférieures à 7 mais elle diminue pour des pH supérieurs. Après 50 minutes d'irradiation, le pourcentage de conversion est estimé à 45 % pour un pH=12,5 alors qu'il atteint 100 % pour les pH inférieurs à 7. Des résultats analogues ont été obtenus pour **MTSM** et **CNS**.

Cette étude de l'influence du pH montre que les différentes formes AH₂, AH⁻ et A²⁻, réagissent de la même manière avec les radicaux hydroxyles puisque les pKa sont inférieurs à 4,7. La diminution significative de la vitesse à pH =12,5 est vraisemblablement le résultat de l'équilibre acido-basique du radical hydroxyle [135].

En milieu fortement alcalin, le radical hydroxyl est rapidement converti en sa base conjuguée $\text{O}^{\cdot-}$. Le pKa est de 11,9 :



Au contraire du radical hydroxyle, la constante de vitesse du radical $\text{O}^{\cdot-}$ avec les ions inorganiques et les molécules organiques est bien plus faible [135] justifiant ainsi la diminution de la vitesse de dégradation des pesticides en milieu alcalin.

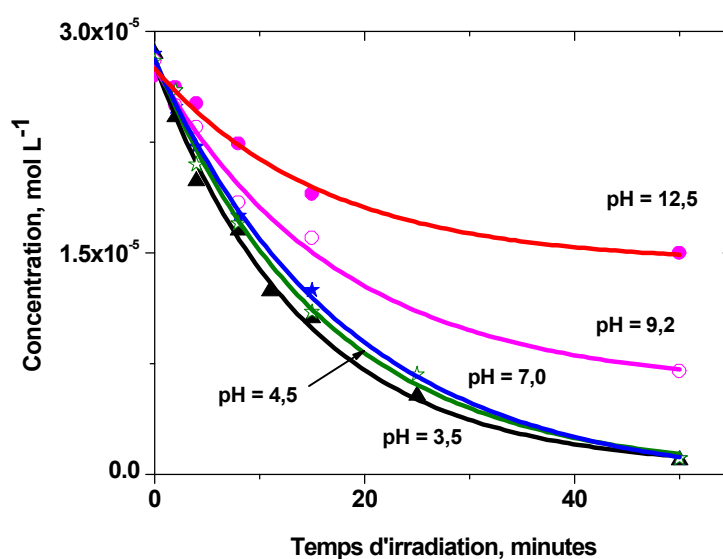


Figure 3.15 : Cinétique de disparition du **TFSM** sous excitation à 254 nm du peroxyde d'hydrogène. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TFSM}] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation à 254 nm.

1.2.4.4. Effet de la présence des ions inorganiques Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}

Plusieurs ions inorganiques sont susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles et les eaux à traiter. De ce fait, ils peuvent participer dans le processus de décontamination utilisé soit en accélérant la vitesse de dégradation des composés organiques soit en inhibant partiellement ou totalement cette dégradation.

- **Effet des ions chlorure Cl^- :** l'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en présence d'ions chlorure ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) conduit à la formation

des radicaux anions $\text{Cl}_2^{\cdot-}$. La mise en évidence de ces radicaux a été clairement démontrée par absorption UV à l'échelle de la nanoseconde.

Un mélange de **TFSM** et de H_2O_2 a été irradié à 254 nm à pH = 3,5 en présence d'ions chlorures ($[\text{TFSM}] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Comme le montre la figure 3.16, la dégradation du pesticide est toujours possible mais avec une vitesse plus faible. La constante de vitesse a été estimée à environ $3,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ au lieu de $6,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Les ions chlorures semblent donc jouer le rôle d'inhibiteurs par la capture des radicaux hydroxyles. L'effet est encore plus important en présence d'ions chlorure à la concentration de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, où la constante de vitesse de premier ordre a été évaluée à environ $2,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

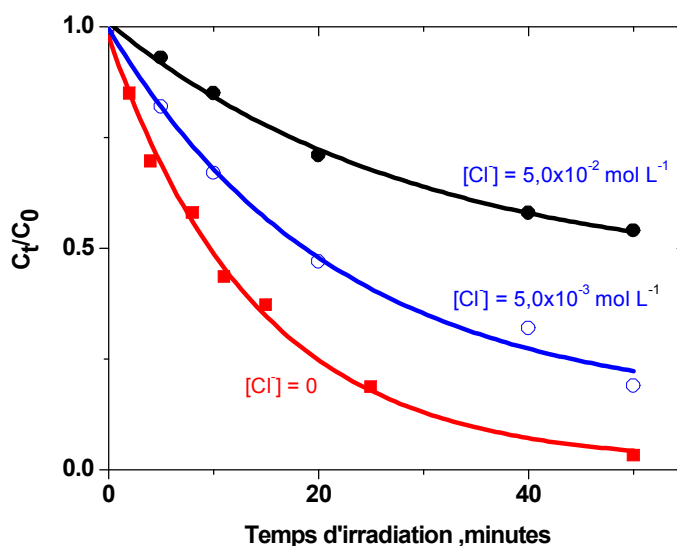
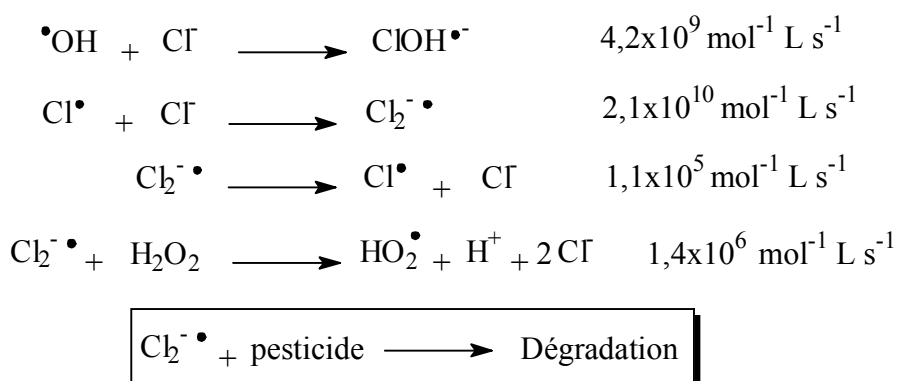


Figure 3.16 : Cinétique de disparition du **TFSM** sous excitation de H_2O_2 en présence de différentes concentrations en ions chlorure. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TFSM}] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation à 254 nm.

En fonction de la concentration des ions chlorure, les radicaux hydroxyles sont partiellement ou totalement piégés. Cette réaction se produit avec une constante de vitesse très élevée, $4,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. Les réactions mise en jeu sont les suivantes :



Dans nos conditions expérimentales, de pH et de concentration d'ions chlorure, et en considérant les différentes constantes de vitesse des processus mis en jeu, l'espèce prédominante est le radical anion $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Elle est donc responsable de la dégradation des sulfonylurées. L'inhibition partielle de la dégradation, observée expérimentalement, est donc la conséquence d'une réaction moins importante du radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ par rapport au radical hydroxyle.

La constante de vitesse de second ordre, k , de la réaction $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ avec les différentes sulfonylurées a été déterminée par photolyse laser en suivant la cinétique de disparition à 350 nm correspondant au radical chlorure, comme le montre la figure 3.17. A une diminution plus rapide de l'absorbance est observée en présence de **TFSM** à la concentration de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Elle est due à la réaction de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ avec le pesticide.

La réaction est du premier ordre apparent avec une constante observée $k_{\text{obs}} = K + k [\text{TFSM}]$.



Avec K et k les constantes de vitesse de la disparition du radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ en absence et en présence du pesticide respectivement.

Comme le montre la figure 3.17.B, le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration de **TFSM** dans le domaine $2,0 \times 10^{-4} - 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ est linéaire. La constante de vitesse peut être ainsi déterminée à partir de la pente. Elle a été évaluée à $1,7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Elle est plus faible que celle du radical hydroxyle avec la majorité des composés organiques ($>10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) démontrant ainsi l'inhibition partielle de la dégradation en présence des ions chlorure.

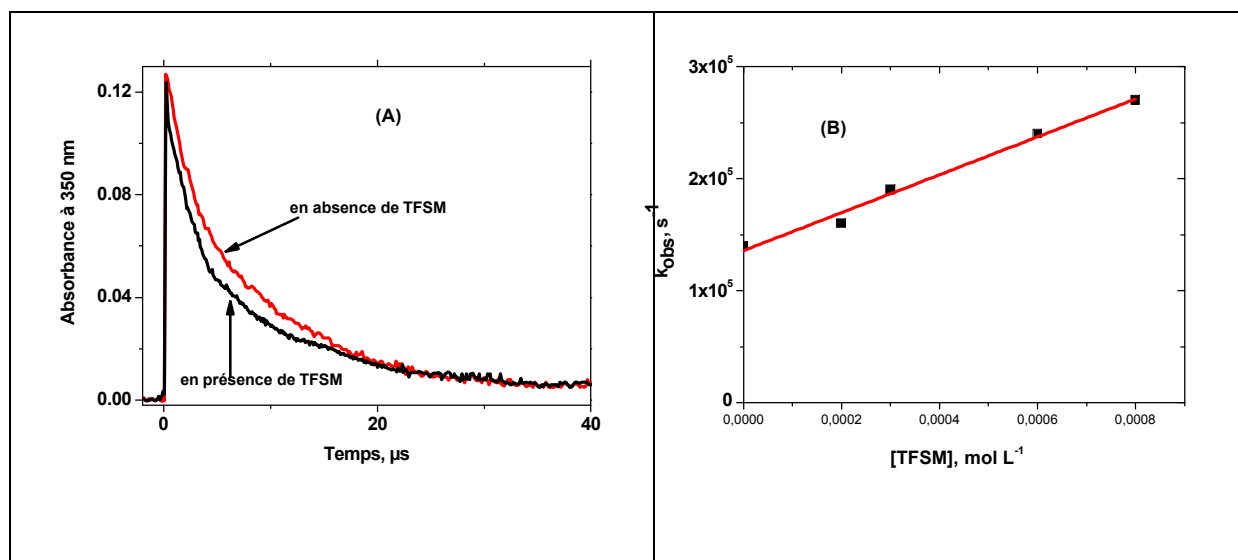
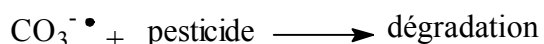
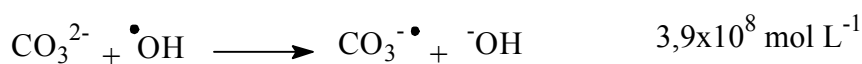
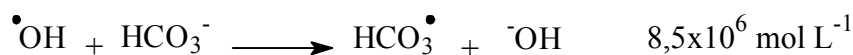


Figure 3.17 : (A) Décroissance du signal à 350 nm du radical Cl_2^- en absence et en présence de TFSM. (B) Evolution de la constante de vitesse observée, k_{obs} , en fonction de la concentration de TFSM.

En utilisant la même méthode, nous avons déterminé les constantes de second ordre avec **MTSM** et **CNS**. Elles ont été évaluées respectivement à $2,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

- **Effet des ions carbonates CO_3^{2-} :** dans le cadre de cette partie, le pH choisi est de 8,0 afin de privilégier la présence des ions HCO_3^- dans le milieu. L'excitation du mélange peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)/**TFSM** ($2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en présence d'hydrogénocarbonate ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 8,0 conduit au profil cinétique donné sur la figure 3.18. Il montre une nette diminution de la vitesse de dégradation du pesticide en présence d'hydrogénocarbonate. En effet une conversion beaucoup plus faible, d'environ 25 %, est obtenue après 50 minutes d'irradiation démontrant clairement que les radicaux hydroxyles ont été majoritairement et efficacement piégés par les ions hydrogénocarbonates. La constante de vitesse de premier ordre a été évaluée à environ $7,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Les principales réactions mises en jeu sont :



Dans nos conditions expérimentales, de pH et de concentrations, les radicaux $\text{CO}_3^{\cdot-}$ sont les espèces prédominantes. Ils sont donc responsables de la dégradation des sulfonylurées mais avec une vitesse moins importante.

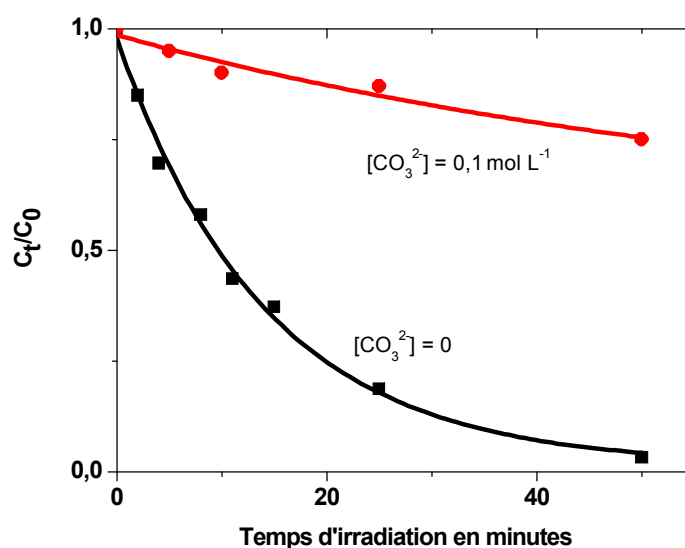


Figure 3.18 : Dégradation de TFMS en présence et en absence d'hydrogénocarbonate ($1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹). [H_2O_2] = $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, [TFMS] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, pH = 8,0, excitation à 254 nm. (Le pH a été choisi afin de privilégier la présence des ions HCO_3^-).

Les constantes de vitesse des radicaux carbonates avec les différentes sulfonylurées ont été évaluées par photolyse laser en suivant la disparition du radical carbonate à 600 nm en absence et en présence des pesticides (Tableau 3.7). Les valeurs sont environ 100 fois plus faibles que celles avec les radicaux hydroxyles.

Pesticide	k, mol ⁻¹ L s ⁻¹
TFSM	2,8x10⁷
MTSM	3,5x10⁷
CNS	4,8x10⁷

Tableau 3.7 : Constantes de vitesse de la réaction du radical carbonate avec les sulfonylurées déterminées par photolyse laser d'une solution de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) en présence d'hydrogénocarbonate (0,1 mol L⁻¹).

- **Effet des ions nitrates NO₃⁻ :** la dégradation de **TFSM** ($2,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) a été étudiée sous excitation à 254 nm de H₂O₂ ($5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) à pH=3,5 et d'ions nitrates à concentration de $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. Les cinétiques obtenues sont représentées sur la figure 3.19. Cette dernière montre, comme dans le cas des ions chlorure et hydrogénocarbonate, une nette diminution de la vitesse de dégradation du pesticide. L'ion NO₃⁻ est donc considéré comme un inhibiteur de la photodégradation. La constante de vitesse est évaluée à $1,2 \times 10^{-2}$ min⁻¹. Le rôle joué par l'ion nitrate est complètement différents des cas précédents. Au contraire des ions chlorure et carbonate, les ions nitrates absorbent dans le domaine UV avec un spectre qui s'étend jusqu'à 340 nm [139]. Le rôle principal de ces ions est donc un effet filtre ou effet écran qui a pour conséquence la diminution de la quantité de lumière absorbée par le peroxyde d'hydrogène et donc la diminution de la concentration stationnaire des radicaux hydroxyles.

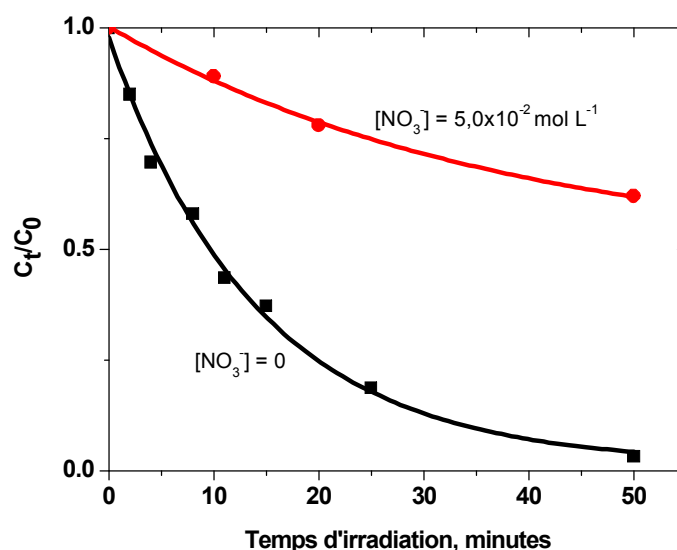


Figure 3.19 : Cinétique de disparition du **TFSM** sous excitation de H_2O_2 en présence d'ions nitrate ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[TFSM] = 2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 3,5$, excitation à 254 nm.

- **Effet des ions sulfate SO_4^{2-}** : l'irradiation à 254 nm du mélange H_2O_2 ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)/**TFSM** ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), à $pH = 3,5$, en présence d'ions sulfate à la concentration de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ permet la dégradation du pesticide avec une constante de vitesse de $5,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ voisine de celle trouvée en absence d'ions sulfate. Ces ions ne conduisent donc pas à une inhibition du processus de dégradation puisqu'ils ne réagissent pratiquement pas avec les radicaux hydroxyles.

En conclusion, la nature des ions présents dans le milieu affecte le processus de dégradation soit par un processus de piégeage des radicaux hydroxyles soit par un effet filtre. Le premier processus permet la formation de radicaux moins réactifs que le radical hydroxyle alors que le second a pour effet la diminution de la lumière absorbée par le peroxyde d'hydrogène. La figure 3.20 donnée ci-dessous représente la comparaison de la réactivité des différents ions pour une même concentration constante de **TFSM** égale à $2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. La vitesse de la dégradation évolue dans le sens $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > CO_3^{2-}$.

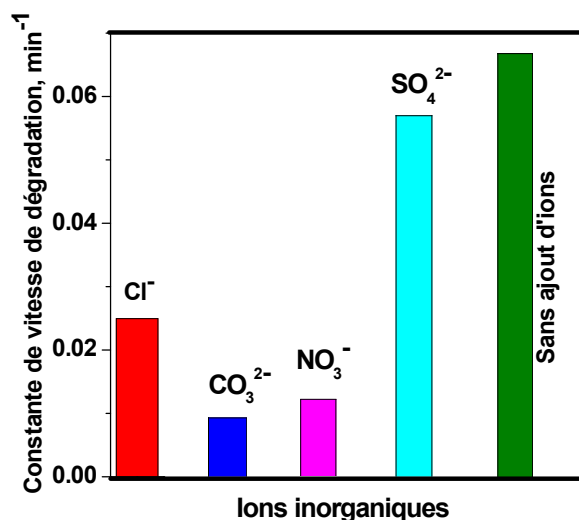


Figure 3.20 : Comparaison des constantes de vitesse de dégradation de **TFSM** en absence et en présence d'ions inorganiques sous excitation de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à 254 nm, pH=3,5 (dans le cas des ions carbonates, le pH est ajusté à 8,0).

- **Effet de la matière organique naturelle :** la matière organique naturelle est présente dans différents milieux environnementaux avec des structures et des concentrations très variables [140, 141]. Elle peut jouer un rôle très important dans le processus de dégradation. Nous avons testé cet effet en utilisant des acides humiques commerciaux **AH** (Aldrich) et ceci le domaine de concentrations 5,0 - 50 mg L⁻¹. Les irradiations ont été entreprises pour un mélange H₂O₂ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)/**TFSM** ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à un pH voisin de 6,0. Les cinétiques d'évolution représentées sur la figure 3.21 montrent que la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration des acides humiques augmente indiquant le caractère inhibiteur de ces acides. Cet effet peut être expliqué par deux processus différents :

- les acides humiques absorbent fortement à 254 nm. Un effet filtre est donc une raison majeure de l'inhibition de la dégradation.

- Les acides contiennent des molécules (macromolécules) organiques de différentes natures. Celles-ci, comme la plupart des espèces organiques et inorganiques, peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles induisant ainsi une diminution de la dégradation des sulfonylurées.

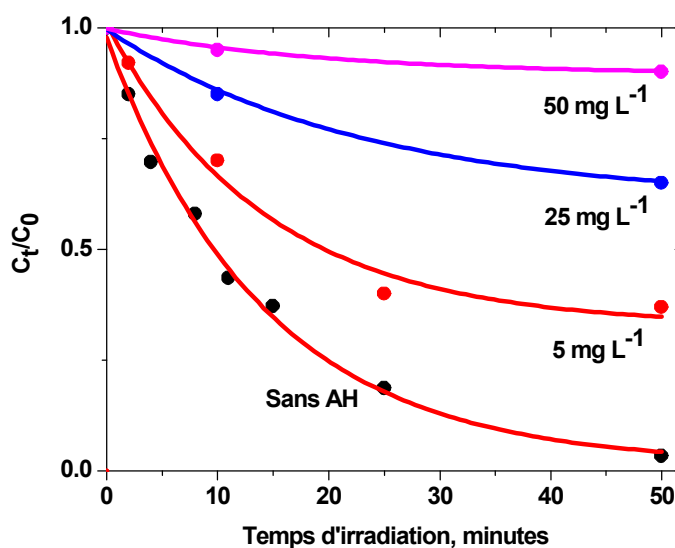


Figure 3.21 : Cinétique de disparition du **TFMS** sous excitation à 254 nm du peroxyde d'hydrogène en présence et en absence d'acides humiques AH. $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[TFMS] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, excitation à 254 nm, pH = 6,0.

1.2.5. Dégradation des sulfonilurées avec un simulateur solaire (Suntest)

L'utilisation de la lumière solaire dans les processus d'oxydation avancée est un défi majeur et ceci pour des raisons de coûts et de disponibilité. Dans le cas du système UV/ H_2O_2 , la difficulté réside dans le fait que le coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène est très faible pour les longueurs d'onde supérieures à 295 nm (domaine d'émission solaire). L'étude a été effectuée en utilisant une concentration plus importante de peroxyde d'hydrogène : $1,0 \times 10^{-2}$ et $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et en simulateur solaire (Suntest) dans le but de démontrer la faisabilité du processus pour la dégradation des sulfonilurées. Il est important de noter qu'à l'abri de la lumière, aucune disparition significative des sulfonilurées n'a été observée et ceci malgré la concentration élevée du peroxyde d'hydrogène.

L'irradiation en Suntest d'un mélange H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de **TFMS** ($2,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5 conduit à une disparition efficace du pesticide (Figure 3.22.A). La conversion est d'environ 50 % après 10 minutes d'irradiation. La constante de vitesse est évaluée à $0,13 \text{ min}^{-1}$. Lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène est de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, la constante de vitesse est de $0,40 \text{ min}^{-1}$ en parfait accord avec une augmentation de l'intensité de lumière absorbée. Ces mêmes expériences ont été

réalisées en présence de différents ions inorganiques et de la matière organique. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les conclusions déduites des irradiations sous un faisceau monochromatique à 254 nm. Les différents effets sont consignés sur la figure 3.22.B.

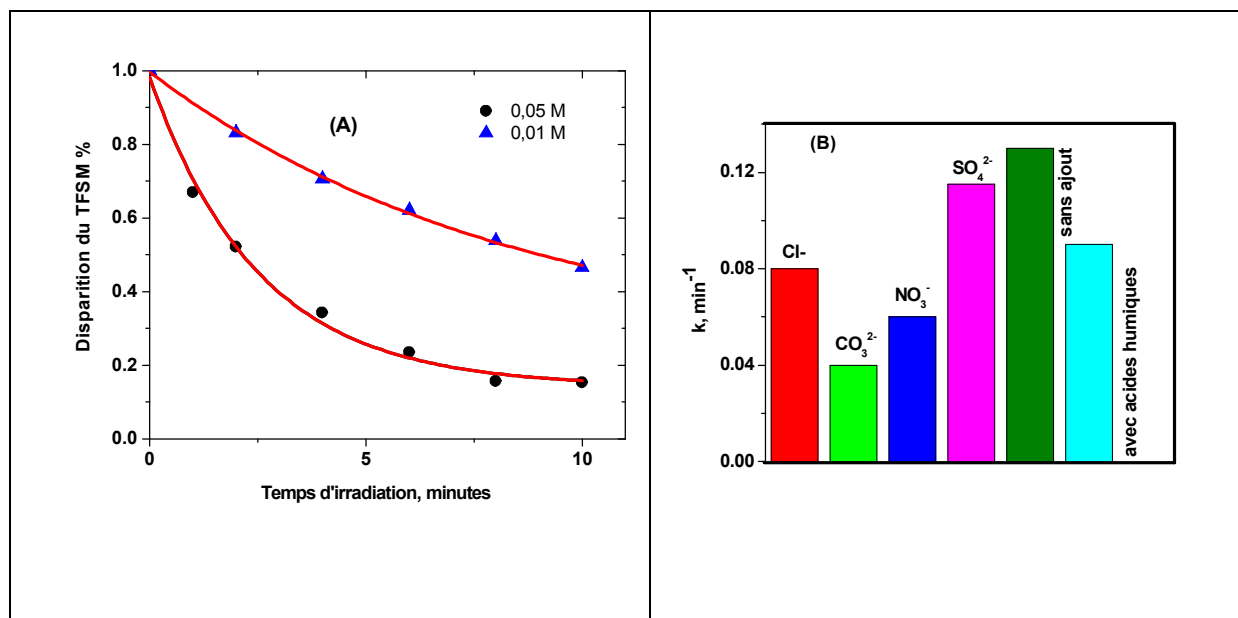


Figure 3.22 : (A) Cinétique de disparition du **TFSM** sous excitation en simulateur solaire (Suntest) en présence de peroxyde d'hydrogène. $[H_2O_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[TFSM] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5. (B) Effet de la présence d'ions inorganiques et d'acides humiques ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) sur la vitesse de disparition de **TFSM** sous excitation de peroxyde d'hydrogène en Suntest.

Ainsi malgré l'absorption très faible du peroxyde d'hydrogène dans les conditions d'irradiation utilisées, la dégradation du **TFSM** s'avère être efficace. Le tableau 3.8 récapitule les durées de demi-vie des sulfonylurées sous irradiation en Suntest.

Composé	Durée de demi-vie, $t_{1/2}$ en minutes
TFSM	5,4
MTSM	4,7
CNS	3,1

Tableau 3.8 : Durée de demi-vie des sulfonylurées étudiées sous excitation en simulateur solaire (Suntest) du peroxyde d'hydrogène. $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, [Sulfonylurée] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5.

1.3. Dégradation des sulfonylurées par excitation UV du $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$

L'étude de la dégradation des sulfonylurées par excitation des systèmes **$\text{Fe}(\text{III})$** , **$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$** et **$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{H}_2\text{O}_2$** , a été entreprise avec les trois molécules étudiées précédemment : Metsulfuron methyl (**MTSM**), Cinosulfuron (**CNS**) et Thifensulfuron methyl (**TFSM**). Les conditions d'irradiation utilisées, à savoir $\lambda=365$ nm et $\lambda>300$ nm (Suntest), ainsi que les concentrations des différents constituants de la solution, ont été choisies afin de permettre l'absorption sélective des photons par les complexes aqueux de Fe^{III} : **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$** . Les résultats de cette étude seront présentés en quatre parties :

- dans une première étape, nous présenterons de manière succincte le comportement du système $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ seul sous excitation à 365 nm dans le but de mettre en évidence et de quantifier les espèces réactives mises en jeu sous irradiation lumineuse et qui seront responsables de la dégradation des substrats organiques présents dans la solution.
- dans une seconde partie, nous analyserons de manière détaillée le processus de dégradation des différentes sulfonylurées par excitation de **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$** en apportant une grande attention aux conditions expérimentales (pH, concentration du photoinducteur, concentration du substrat organique, concentration d'oxygène moléculaire dissous..) permettant la dégradation efficace du polluant. L'objectif principal de l'étude est d'atteindre une dégradation totale voire une minéralisation avec la quantité la plus faible possible de complexes aqueux de fer(III).
- dans une troisième, nous allons nous intéresser au rôle de l'espèce de $\text{Fe}(\text{II})$ dans le processus photocatalytique permettant la régénération du $\text{Fe}(\text{III})$ et la formation continue d'espèces réactives mais également à l'effet de la présence de peroxyde d'oxygène ainsi que les ions chlorure sur la vitesse de dégradation des sulfonylurées.
- La quatrième et dernière partie sera consacrée à l'élucidation des photo-produits issus de la transformation photoinduite des sulfonylurées.

1.3.1. Comportement du complexe de fer (III) aqueux sous irradiation UV

Le spectre d'absorption UV d'une solution fraîche de **$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$** à une concentration de $6,7 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} et à pH = 3,4 montre que l'absorption s'étend jusqu'à

environ 400 nm (Figure 3.23). Ce spectre est caractérisé par une bande d'absorption avec un maximum bien défini à 296 nm. Le coefficient d'absorption molaire est évalué à environ $2200 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ en parfait accord avec les différentes valeurs citées dans la littérature [142] et démontrant la présence principale de l'espèce $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ qui sera notée par la suite $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ [54, 59, 143].

La comparaison du spectre d'absorption de cette espèce avec le spectre d'émission solaire montre la présence d'un fort recouvrement et ceci sur un domaine de longueurs d'onde s'étendant de 300 à 400 nm justifiant l'intérêt de son utilisation pour la décontamination des eaux.

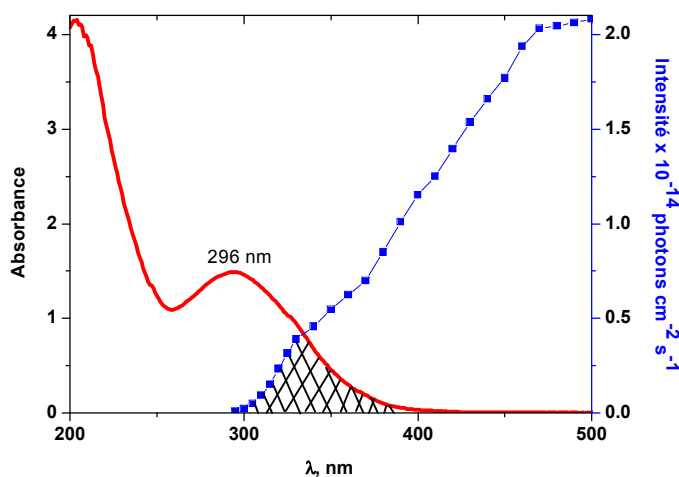


Figure 3.23 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de perchlorate de fer (III) à pH =3,4 et sa comparaison avec le spectre d'émission solaire. $[[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}] = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3.2. Mise en évidence des espèces réactives générées sous irradiation de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$

1.3.2.1. Etude sous irradiation continue : utilisation de la coumarine

L'irradiation d'une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à la concentration de $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ suivie par spectroscopie d'absorption électronique montre la diminution de l'absorbance des bandes d'absorption à 200 et 296 nm traduisant la disparition de l'espèce de fer(III) (Figure 3.24). En association avec cette diminution, nous observons également une augmentation de l'absorbance dans le domaine 350 – 450 nm

probablement liée à la formation photochimique d'espèces différentes de fer(III) [54, 143].

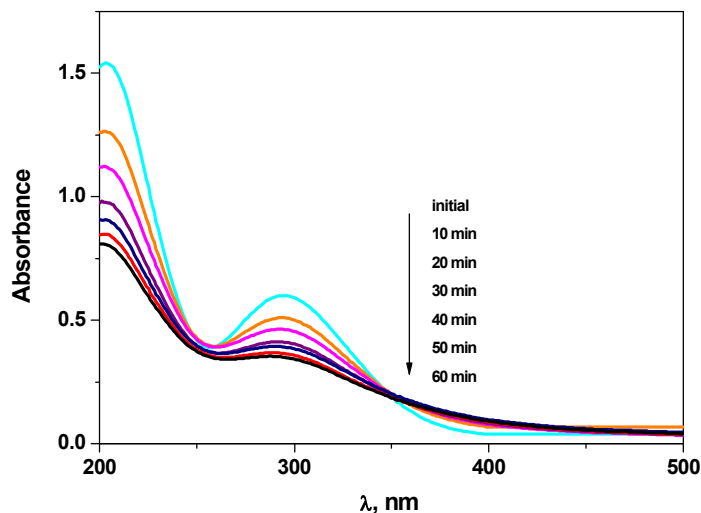


Figure 3.24 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ de concentration de $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sous excitation à 365 nm à pH=3,4.

Afin de mettre en évidence les espèces réactives formées sous irradiation du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, nous avons utilisé la technique de piégeage pour leur identification. Dans le cas du radical hydroxyle, la technique la plus accessible est celle qui consiste à former des composés fortement fluorescents identique à celle employée précédemment dans le cas du système UV/ H_2O_2 où l'acide téréphtalique a été utilisé de manière efficace. Ce dernier n'a pas pu être employé ici à cause d'une forte complexation avec le fer(III) conduisant à une inhibition importante de la fluorescence. Nous avons donc employé la coumarine, composé peu fluorescent, qui conduit à la formation d'un composé très fluorescent, la 7-hydroxy coumarine selon la réaction suivante (Schéma 3.3) :

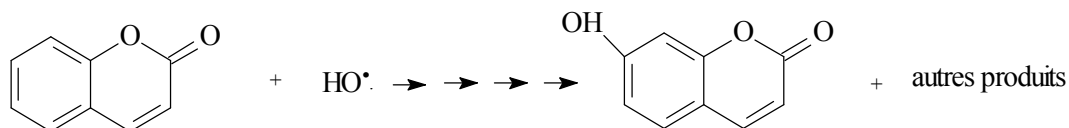
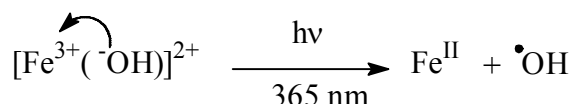


Schéma 3.3 : piégeage du radical hydroxyle par la coumarine.

L'irradiation à 365 nm du complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à la concentration de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en présence de la coumarine $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et à $\text{pH} = 3,5$ conduit à l'augmentation de l'intensité de fluorescence à 456 nm due à la formation de la 7-hydroxycoumarine (Figure 3.25) démontrant ainsi la formation du radical hydroxyle par irradiation du complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Il se produit ainsi un processus de transfert d'électron du ligand, $^{\bullet}\text{OH}$, vers le métal, Fe^{3+} (LMCT) conduisant à, la formation du radical hydroxyle et le fer(II).



Le tracé de la variation initiale de l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'irradiation pourrait ainsi permettre une quantification de la production des radicaux hydroxyles avec le système d'irradiation utilisé.

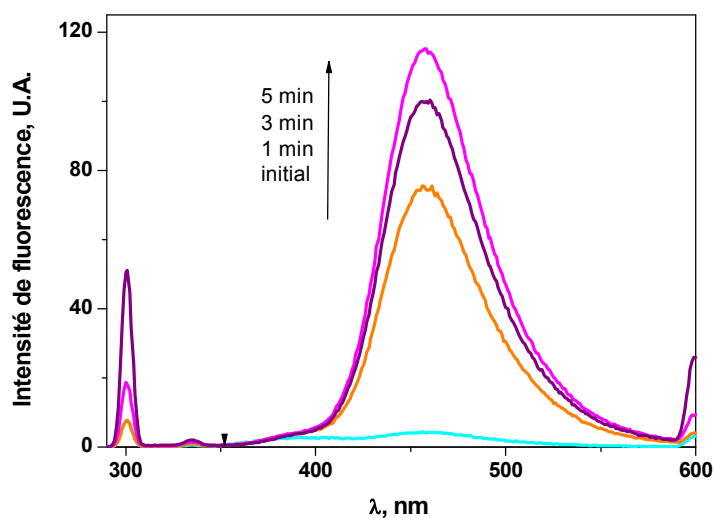
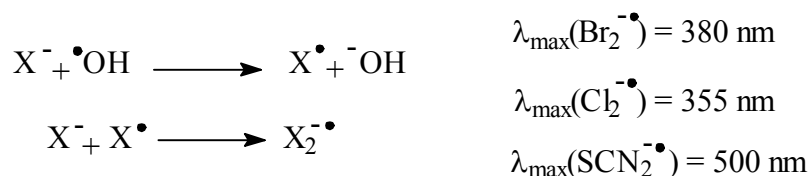


Figure 3.25 : Evolution la fluorescence du 7-hydroxycoumarine sous excitation du mélange $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4}$) / coumarine ($3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation à 365 nm à $\text{pH} = 3,5$. $\lambda = 300 \text{ nm}$.

1.3.2.2. Etude par photolyse laser nanoseconde

La technique de photolyse laser peut être également utilisée pour la détection et quantification des radicaux hydroxyles. La présence d'excès de différents pièges tels que $\text{X} = \text{SCN}^-$, Cl^- , Br^- conduit, en présence de radicaux hydroxyles, à un processus de transfert

d'électron permettant la formation d'espèces très absorbantes dans le domaine de longueur d'onde accessible avec notre système de détection, à savoir $\lambda > 280$ nm [144].



Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé l'anion thiocyanate, SCN^- , permettant la capture du radical avec une constante de vitesse voisine de celle d'un processus contrôlé par la diffusion, $\sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, et conduisant à la formation du radical $SCN_2^{\bullet -}$. Ce dernier absorbe avec un maximum à 500 nm avec un coefficient d'absorption molaire de $7100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ [138]. Ainsi, après le pulse laser, la mesure de l'absorbance de la solution à cette longueur d'onde permet de déterminer la concentration en radical hydroxyle $\bullet OH$ formé lors de l'irradiation.

Dans un premier temps, nous avons étudié la variation de l'absorbance obtenue par irradiation d'une solution aqueuse de $[Fe(OH)]^{2+}$. Comme le montre clairement la figure 3.26, l'irradiation laser à 266 nm d'une solution $[Fe(OH)]^{2+}$ à la concentration de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 3,5 conduit à une diminution significative et constante de l'absorbance à 300 nm. Celle-ci est due à la dégradation irréversible de $[Fe(OH)]^{2+}$.

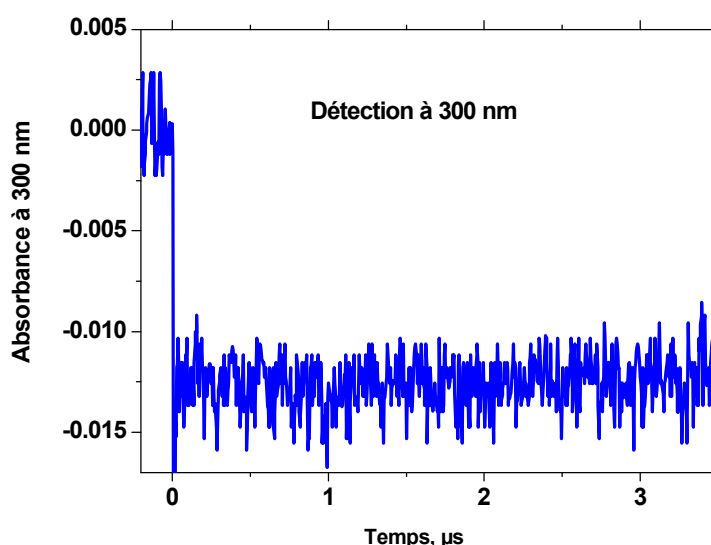


Figure 3.26 : Variation de l'absorbance à 300 nm suite à l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[Fe(OH)]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5.

Dans nos conditions expérimentales, cette variation négative de l'absorbance peut être judicieusement utilisée pour la détermination du rendement quantique de transformation du complexe aqueux de fer(III) et donc de la production du radical hydroxyle. A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été utilisée pour la détermination du rendement quantique de disparition de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$.

Pour l'évaluation du rendement quantique, la détermination de l'intensité lumineuse incidente du laser à la longueur d'excitation repose sur une actinométrie précise. Dans nos conditions expérimentales, nous avons utilisé la benzophénone comme actinomètre. Cette dernière sous excitation dans le domaine 250 – 400 nm permet une formation efficace de l'état excité triplet [145], absorbant avec un maximum à 520 nm, avec un rendement quantique évalué à 0,83. Le coefficient d'absorption molaire de l'état excité triplet est égale à $7500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Comme le montre la figure 3.27.A, l'excitation laser à 355 nm d'une solution aérée de benzophénone ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) dans l'acétonitrile permet la formation directe de l'état excité triplet. Celui-ci disparaît au bout de 0,5 μs . L'absorbance maximale, A_{ref} , déterminée après 20 nanosecondes, peut conduire à l'évaluation de l'intensité de lumière laser incidente. Le même type de figures est obtenu lors de l'excitation du complexe de fer(III) aqueux à 266 nm et 300 nm.

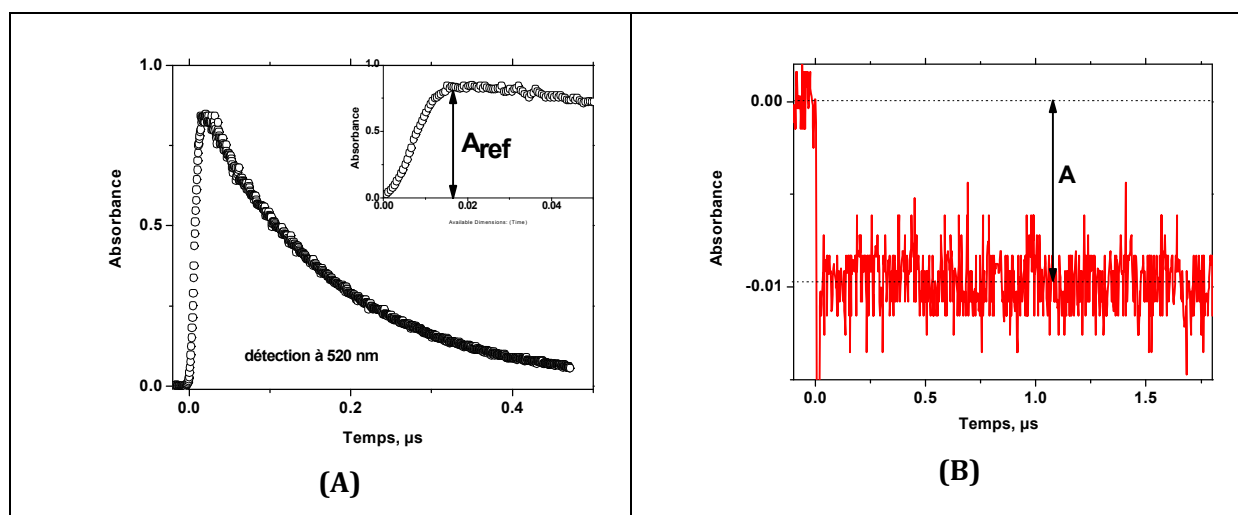


Figure 3.27 : (A) Formation de l'état excité triplet de la benzophénone sous excitation laser à 355 nm d'une solution aérée à la concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Diminution de l'absorbance d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous excitation laser à 355 nm.

Connaissant la valeur A_{ref} , le rendement quantique de formation de l'état excité triplet peut être évalué par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{Ref}} = \frac{\frac{A_{\text{ref}}}{\epsilon_{520} t} N \cdot 10^{-3}}{I_0 (1 - 10^{-A_{\text{excitation}}})}$$

Où, Φ_{ref} représente le rendement quantique de formation de l'état excité triplet (égal à 0,83 [145]; A_{ref} est l'absorbance de l'état excité triplet de la benzophénone au maximum d'absorption (520 nm) ; ϵ_{520} est le coefficient d'absorption molaire de l'état excité triplet à 520 nm (égal à $7500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), t est la durée de l'impulsion laser ; N est le nombre d'Avogadro et $A_{\text{excitation}}$ est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation.

La mesure de la variation de l'absorbance (A_i) obtenue lors de l'irradiation laser d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Figure 3.27.B) permet d'établir une expression similaire. Dans nos conditions expérimentales, toutes les expériences ont été réalisées avec la même énergie du laser (même intensité incidente I_0), même durée de l'impulsion laser et même absorbance à la longueur d'excitation ($A_{\text{excitation}}$). Ainsi, le rapport des deux expressions précédentes permet la détermination du rendement quantique de disparition de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$:

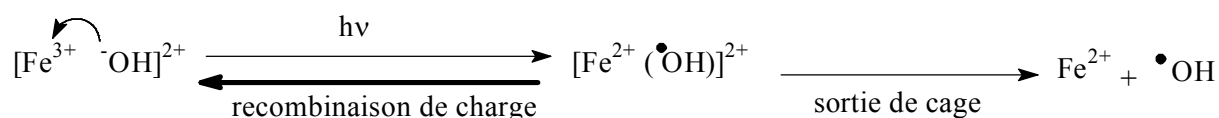
$$\Phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} = \frac{A_{\text{ref}}}{A_i} \cdot \frac{\Phi_{\text{Ref}} \epsilon_{520}}{\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}}$$

Avec $\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}$ le coefficient d'absorption molaire de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ à la longueur d'onde d'analyse (300 nm) qui vaut $1930 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 3.9 suivant :

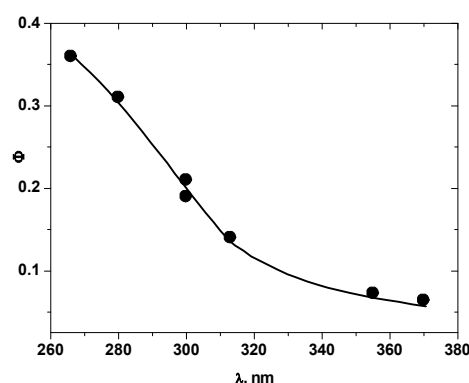
$\lambda_{\text{excitation}}$	Variation de l'absorbance de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ à 300 nm (A_i)	Variation de l'absorbance de l'état excité de la benzophénone à 520 nm (A_{ref})	$\Phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}}$
266 nm	$1,5 \times 10^{-2}$	0,15	0,36
300 nm	$2,1 \times 10^{-2}$	0,32	0,21
355 nm	$6,1 \times 10^{-3}$	0,27	0,073

Tableau 3.9 : Rendement quantique de disparition de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ déterminé par photolyse laser, pH= 3,5.

Comme on peut l'observer, le rendement quantique de transformation du complexe aqueux $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et permettant la génération de fer(II) et de radicaux hydroxyles, dépend fortement de la longueur d'onde d'irradiation. Plus la longueur d'onde est faible (énergie importante) plus le processus est efficace. Ce résultat est en parfait accord avec le fait que la sortie des radicaux hydroxyles de la cage de solvant nécessite de l'énergie cinétique en plus de l'énergie demandée pour la transition électronique (LMCT) favorisant ainsi la production des radicaux hydroxyles et du fer(II).



Le tableau 3.10 et la figure 3.28 ci-dessous rassemblent tous les rendements quantiques du processus précédent en fonction de la longueur d'onde d'excitation obtenus dans le cas le cadre de ce travail et ceux répertoriés dans la littérature. Ils montrent une bonne cohérence des résultats entre eux avec une efficacité qui atteint environ 40% pour une longueur d'onde proche de 250 nm.

λ , nm	$\Phi_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} =$ $\Phi_{\text{Fe}^{II}} =$ Φ_{hydroxyl}	Références bibliographiques	
370	0,064	Benkelberg et <i>col.</i> , 1995 [142]	
355	0,073	Dans le cadre de notre étude	
313	0,14	Baxendale, 1955 [146]	
300	0,21 0,19	Dans le cadre de notre étude Benkelberg et <i>col.</i> , 1995 [142]	
280	0,31	Benkelberg et <i>col.</i> , 1995 [142]	
266	0,36	Dans le cadre de notre étude	
Tableau 3.10 : Valeurs du rendement quantique de transformation du $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ obtenues dans le cadre de ce travail et celles répertoriées dans la littérature.			Figure 3.28 : Evolution du rendement quantique de transformation du $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, pH=3,5.

Le processus de phototransformation $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ peut également être suivie en analysant et en quantifiant les radicaux hydroxyles formés. Ainsi, en présence d'anion thiocyanate, SCN^- ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), l'irradiation laser à 266 nm du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) conduit à une augmentation de l'absorbance lorsque la détection est effectuée à 500 nm (Figure 3.29). Il est très important de noter qu'aucune variation de l'absorbance n'est observée en absence de thiocyanate.

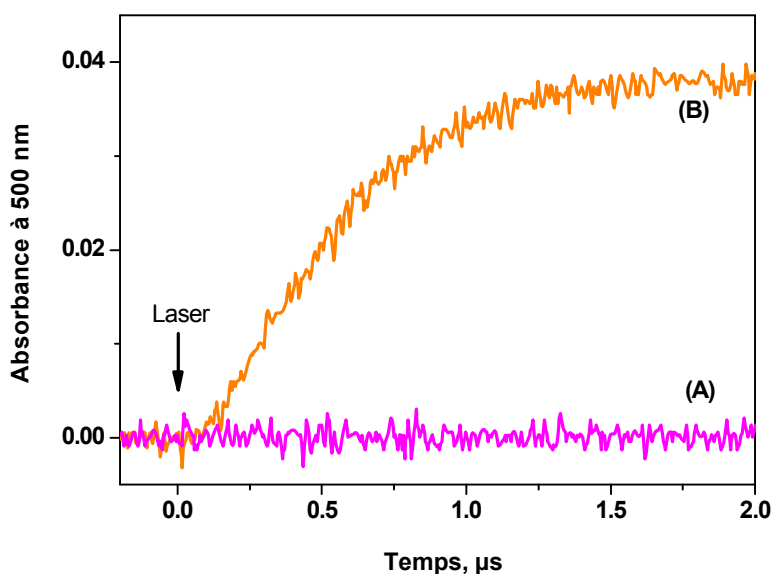
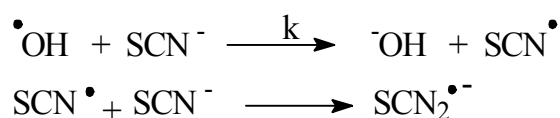


Figure 3.29: Evolution de l'absorbance à 500 nm lors de l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en absence (A) et en présence de thiocyanate d'ammonium ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (B). $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$: $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et à pH = 3,5.

Cette augmentation traduit la formation en fonction du temps du radical anion $\text{SCN}_2^{\bullet-}$ et ceci par transfert d'électron entre l'anion thiocyanate et le radical hydroxyle.



Le profil de formation obtenu permet d'accéder à la constante de vitesse de second ordre, k , de la réaction du radical hydroxyle avec l'anion thiocyanate. L'ajustement du signal obtenu avec la fonction exponentielle (Figure 3.30).

$$A * e^{(-k_{\text{obs}} * t)}$$

où A est l'amplitude, $k_{\text{obs}} = k [\text{SCN}^-]$ est la constante de premier ordre observée et t le temps, a permis d'évaluer k_{obs} à $9,6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ en parfait accord avec les valeurs données dans la littérature [138] et avec celles trouvées précédemment lors de l'étude du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

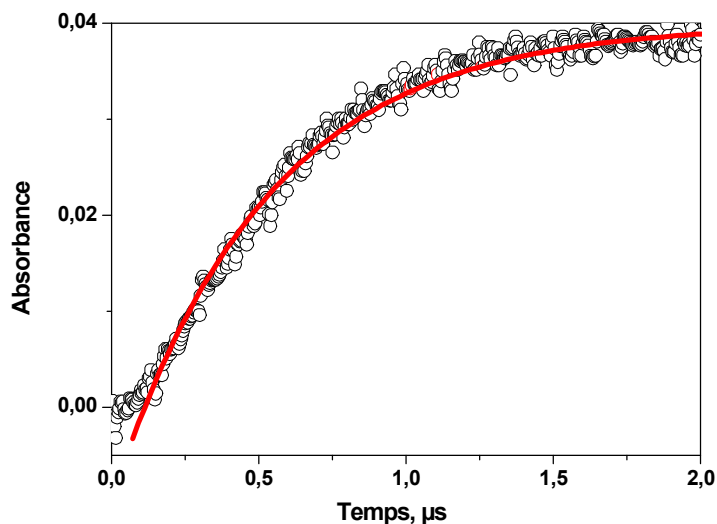


Figure 3.30 : Ajustement exponentiel du profil cinétique de formation du radical $\text{SCN}_2^{\bullet-}$ suite à l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de thiocyanate d'ammonium ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$.

Ainsi, ces différents résultats de captures de radicaux montrent que le radical hydroxyle est la principale espèce réactive formée lors de l'excitation de la forme monomère de fer(III), $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, l'espèce prédominante dans une solution fraîche de perchlorate de fer(III) à $\text{pH}=3,5$.

1.3.3. Transformation par excitation sélective du $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$

Lors de cette étude de phototransformation des sulfonylurées, nous allons principalement nous intéresser aux différentes conditions expérimentales permettant la disparition efficace des polluants organiques avec l'objectif principal d'expliquer le rôle joué par les différents constituants du mélange, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$, O_2 , H_2O_2 ..., dans le processus photocatalytique. Ce dernier est largement reporté dans la littérature mais pour lequel le processus précis n'est pas encore vraiment défini et établi.

Les résultats seront reportés en détail pour le cinosulfuron (**CNS**) et présentés de manière succincte pour les autres sulfonylurées, **MTSM** et **TFSM**. Toutes les analyses aussi bien analytiques que cinétiques ont été effectuées par chromatographie HPLC.

1.3.3.1. Comportement photochimique du mélange $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ / sulfonylurée

Avant toute étude photochimique, nous avons bien sûr vérifié la stabilité thermique des mélanges de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /sulfonylurée. Le spectre d'absorption UV du mélange $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /sulfonylurée ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$, ne montre aucune évolution en fonction du temps lorsque la solution est maintenue à température ambiante et à l'abri de la lumière. De plus, la similitude du spectre d'absorption du mélange avec celui obtenu en effectuant la somme des spectres des constituants pris individuellement démontre qu'aucune complexation n'est obtenue dans nos conditions expérimentales entre le complexe de fer(III) et les sulfonylurées. Toutes les variations obtenues sous excitation lumineuse sont uniquement le résultat de réactions photochimiques entre le fer(III) et les pesticides.

L'excitation à 365 nm du mélange $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /**CNS** ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$ conduit à une disparition efficace du polluant. Celle-ci est totale au bout de 160 secondes d'irradiation (Figure 3.31). L'analyse de la courbe de disparition montre que la dégradation se produit selon deux cinétiques différentes :

- une première étape rapide sur une durée d'environ 25 secondes et qui correspond à la disparition rapide de l'espèce monomère $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. Elle conduit à la formation du fer(II) et du radical hydroxyle comme spécifié précédemment. Ce dernier intervient dans le processus de disparition de **CNS**.
- une seconde étape plus lente qui met nécessairement en jeu l'espèce fer(II), seule espèce prédominante dans nos conditions expérimentales et après 25 secondes d'irradiation.

Ainsi le profil cinétique a pu être ajusté en utilisant une fonction double exponentielle de type :

$$A_1 e^{-(k_1 t)} + A_2 e^{-(k_2 t)}$$

Avec A_1 et A_2 les amplitudes, k_2 et k_1 les constantes de vitesses de premier ordre de la première et la deuxième étape respectivement du processus dégradation.

Dans nos conditions expérimentales la constante de l'étape rapide, k_1 , est évaluée à environ $2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ alors que celle de la seconde étape est environ vingt fois plus faible ($1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

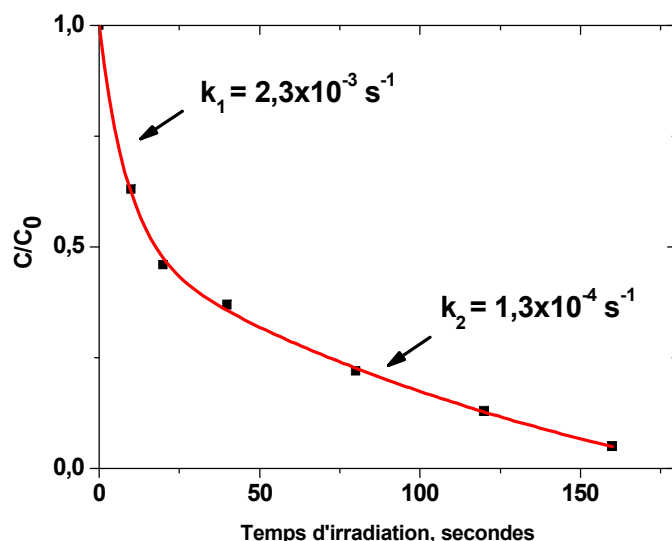
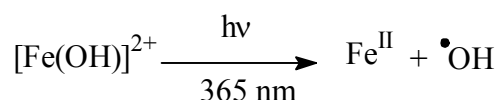


Figure 3.31 : Disparition du **CNS** ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation à 365 nm de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5 (système muni de 3 lampes).

La première étape du processus de dégradation du cinosulfuron est due à la production des radicaux hydroxyles à partir de l'excitation sélective de l'espèce $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à 365 nm selon le processus suivant [54, 143] :



Cette conversion totale du complexe aqueux de Fe^{III} conduit à la disparition du cinosulfuron mais également à la formation du Fe^{II} qui est l'espèce prédominante après environ 25 secondes d'irradiation. La seconde étape de dégradation est donc une étape impliquant nécessairement les ions Fe^{II} . La suite de ce travail va être consacrée à cette seconde étape afin d'identifier le rôle précis du fer ferreux dans le processus photochimique. Les études seront ainsi réalisées dans différentes conditions expérimentales : présence de 2-propanol, concentration d'oxygène, concentration de peroxyde d'hydrogène, concentration initiale de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ et concentration initiale du pesticide et de Fe^{II} .

1.3.3.2. Effet de la présence de 2-propanol

Le composé 2-propanol est généralement utilisé pour entrer en compétition avec les pesticides pour la capture des radicaux hydroxyles [135]. Cette réactivité se produit avec une constante de vitesse proche d'un processus contrôlé par la diffusion. Son effet permet ainsi de mettre en évidence l'implication totale ou partielle des radicaux hydroxyles dans la réaction de dégradation et ceci en analysant la vitesse de disparition du pesticide en présence et en absence de l'alcool.

L'excitation à 365 nm du mélange $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$ et en présence de 2-propanol (0,1 %) conduit à une disparition négligeable du **CNS**. Celle-ci est évaluée à environ 7 % après 25 minutes d'irradiation alors que dans les mêmes conditions expérimentales et en absence de 2-propanol, la disparition totale du **CNS** est obtenue après 10 minutes d'irradiation (figure 3.32). Les radicaux hydroxyles seront ainsi considérés dans la suite de ce travail comme les principales espèces responsables de la disparition du CNS dans nos conditions expérimentales.

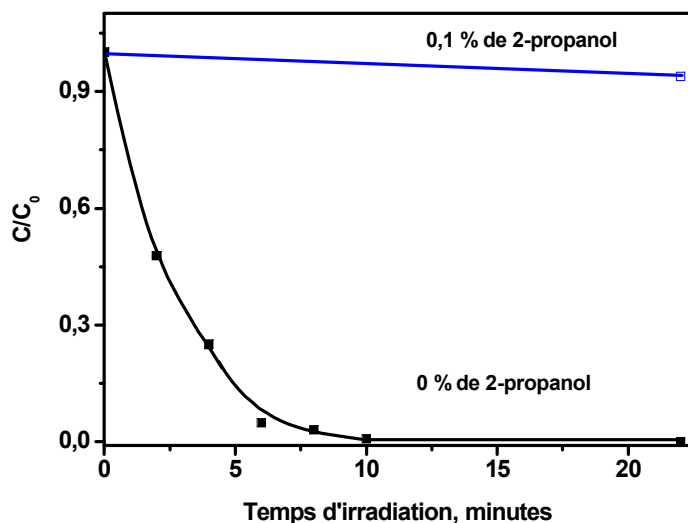


Figure 3.32 : Cinétique de disparition du **CNS** sous excitation de Fer(III) $[\text{Fe}(\text{III})] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en présence et en absence de 2-propanol (0,1 %), $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=3,5$, excitation à 365 nm (une seule lampe).

1.3.3.3. Effet de la concentration initiale de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$

L'efficacité de l'effet inducteur du complexe aqueux de fer(III) a été clairement démontrée avec une concentration initiale voisine de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nous avons décidé d'explorer cette réactivité avec des concentrations bien plus faibles afin de montrer la faisabilité de ce procédé même à faible concentration. Le domaine de concentration est $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Comme le montre la figure 3.33, obtenue sous excitation à 365 nm pour une concentration de pesticide constante et égale à $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, le pourcentage de conversion de **CNS** augmente lorsque la concentration de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ augmente. Après 5 minutes d'irradiation, le pourcentage de conversion est estimé à 50 % pour une concentration de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 18 % pour $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et d'environ 1% pour une concentration de Fe(III) de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Cet effet est directement relié à la fraction de lumière absorbée qui augmente bien naturellement lorsque la concentration initiale du photoinducteur augmente. Le résultat très important ici est que la disparition du pesticide est également observée lorsque la concentration est très faible c'est-à-dire avec une absorbance initiale voisine de 10^{-3} .

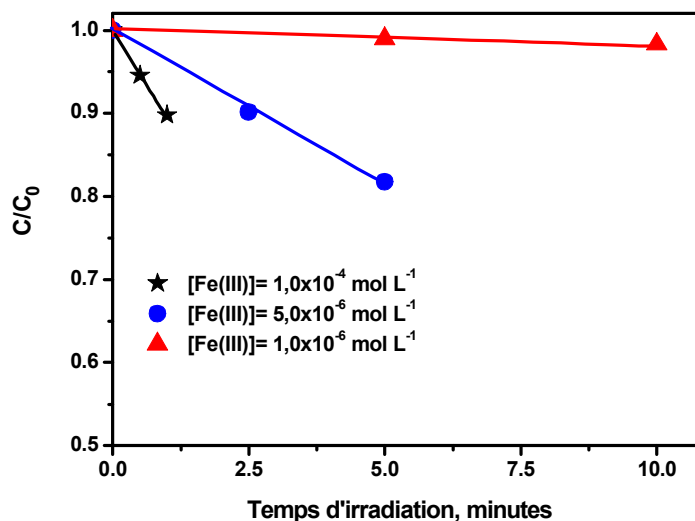


Figure 3.33 : Cinétique de disparition du **CNS** sous excitation de Fer(III) à différentes concentrations : $[\text{Fe(III)}] = 1,0 \times 10^{-6}; 5,0 \times 10^{-5}; 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, excitation à 365 nm (une seule lampe).

Des résultats analogues ont été obtenus pour les deux autres sulfonylurées **MTSM** et **TFSM** mais avec des constantes de vitesse différentes. Le tableau 3.11 reporte les constantes de vitesses de premier ordre, k , à différentes concentrations en Fer(III) mais à une concentration en sulfonylurée constante et égale à $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Sulfonylurées	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}, \text{mol L}^{-1}$		
	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
CNS	$7,7 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$
MTSM	$9,9 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$
TFSM	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$

Tableau 3.11 : Constantes de vitesse de disparition du **CNS**, **MTSM** et **TFSM** sous excitation de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à différentes concentrations, à $[\text{sulfonylurées}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, excitation à 365 nm.

L'effet de la concentration initiale du Fer(III) a été également étudié sous irradiation en Suntest. Dans ces conditions et malgré la faible absorption, le recouvrement important avec le spectre solaire associé à une intensité incidente élevée permettent une disparition plus importante du pesticide. L'excitation au Suntest du mélange $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{CNS}$ ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a été effectuée en variant de la concentration de Fe(III) dans le domaine $5,0 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Le taux de conversion du **CNS** augmente lorsque la concentration de Fe(III) augmente comme le montre la figure 3.34. Après 10 minutes d'irradiation, la disparition est presque totale pour une concentration de Fe(III) de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ alors qu'elle n'atteint que 79 % pour $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et 45 % pour une concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Il est très important de noter que les profils cinétiques obtenus pour les trois concentrations sont très différents. En effet, pour une faible concentration, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, la disparition se fait en deux étapes, une rapide et une lente. Par contre, à forte concentration, la disparition est essentiellement monoexponentielle. Cette dernière remarque est due à l'intensité incidente importante du Suntest associée à la concentration élevée générant ainsi une concentration stationnaire importante des espèces réactives.

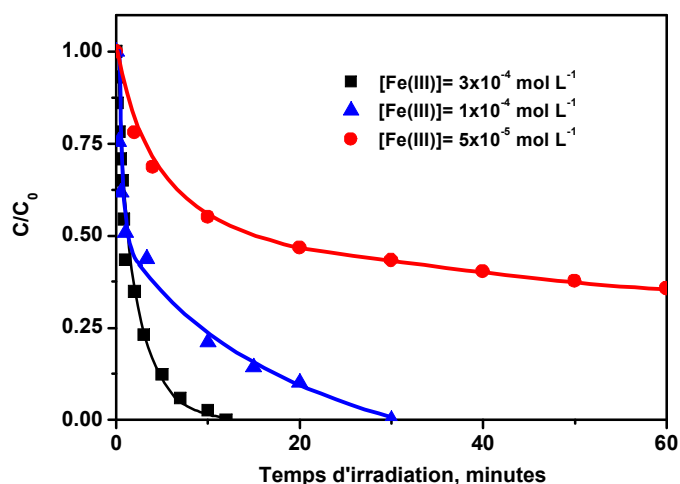


Figure 3.34 : Cinétique de disparition du **CNS** sous excitation de **Fer(III)** à différentes concentrations : $[\text{Fe(III)}] = 5,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$; $3,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$, pH = 3,5, excitation au Suntest.

1.3.3.4. Effet de la concentration d'oxygène

Les réactions photochimiques et notamment les réactions photoinduites dépendent presque souvent de la concentration d'oxygène dissous [147]. Afin d'étudier l'effet de la concentration d'oxygène sur la dégradation des sulfonylurées en milieu aqueux, nous avons irradié à 365 nm le mélange **Fe(OH)]²⁺/ CNS** ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$) en milieu aéré, désoxygéné et saturé en oxygène et à pH = 3,5.

Comme le montrent les figures 3.35 et 3.36, la disparition du pesticide dépend fortement de la concentration d'oxygène moléculaire en solution. La disparition totale est obtenue après 5 minutes d'irradiation en milieu saturée en oxygène suivant un profil monoexponentiel alors qu'elle est obtenue après 10 minutes en milieu aéré avec un profil biexponentiel comme décrit précédemment. Lorsqu'on considère le milieu désoxygéné, le pourcentage de conversion atteint rapidement 73 % après environ 10 minutes d'irradiation puis le processus photochimique est presque totalement arrêté. L'oxygène moléculaire semble donc être un constituant primordial pour aboutir à la dégradation totale du pesticide. Il intervient principalement dans la deuxième phase de la disparition (étape lente). Ces constatations ont été confirmées par la détermination des constantes de vitesse. En effet, en milieu suroxygéné, la disparition est monoexponentielle avec une constante de vitesse évaluée à environ $3,5 \times 10^{-2}$ s $^{-1}$. En milieu aéré, la

disparition présente un profil biexponentiel avec pour $k_1 = 7,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_2 = 9,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La constante de vitesse en milieu désoxygéné est de $5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ équivalente à celle de la première phase du milieu aéré mais environ 7 fois plus faible que celle trouvée en milieu suroxygéné.

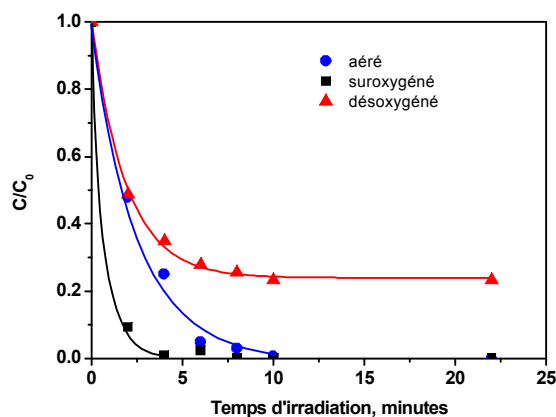


Figure 3.35 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange $\text{Fe(OH)]}^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu aéré, désoxygéné et suroxygéné. pH = 3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).

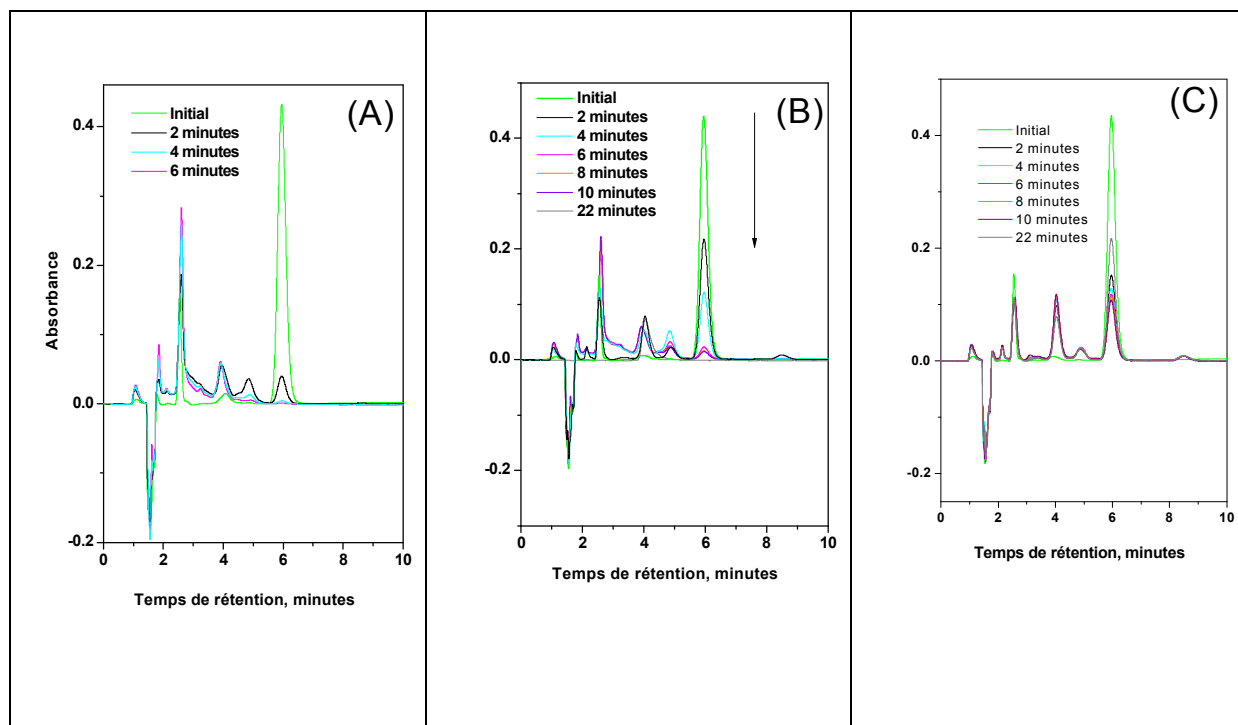
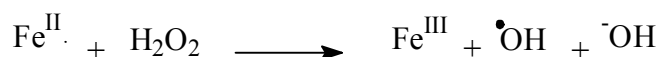


Figure 3.36 : Disparition du CNS sous excitation de Fe(III) en milieu suroxygéné (A), aéré (B) et désoxygéné (C). $\text{Fe(III)}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), pH = 3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).

1.4. Dégradation des sulfonylurées par excitation UV du Fer (III)/ Fer (II) et du peroxyde d'hydrogène

1.4.1. Effet du mélange Fe(III) /H₂O₂/ sulfonylurée

Lors des études précédentes, nous avons clairement montré que la disparition du pesticide se déroule essentiellement en deux étapes lorsqu'on opère en milieu aéré. Cet aspect est dû à la conversion photochimique rapide de la totalité du **[Fe(OH)]²⁺** en Fer(II). Ce dernier représente après cette phase rapide, le principal constituant du milieu. Il devrait donc jouer un rôle majeur dans la poursuite de la dégradation du polluant. Afin de mettre en évidence son implication, nous avons ajouté au milieu réactionnel le peroxyde d'hydrogène qui permet la conversion du fer(II), au fur et à mesure de sa formation, en fer(III) par le processus de Fenton [148]. Ce dernier processus qui est essentiellement thermique et dont la constante de vitesse est évaluée à 63 – 76 mol⁻¹ L s⁻¹, représente une voie supplémentaire de formation des radicaux hydroxyles [148, 149].



L'excitation du mélange **Fe(OH)]²⁺/ CNS** (3,0x10⁻⁴ mol L⁻¹/ 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹) en milieu aéré en présence de peroxyde d'hydrogène à la concentration de 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ conduit à une disparition efficace du pesticide (figure 3.37). La dégradation totale est observée après 25 secondes en présence de H₂O₂ alors qu'elle est d'environ 180 secondes en absence de peroxyde d'hydrogène. Dans ces conditions expérimentales, la constante de vitesse en présence de H₂O₂ à la concentration de 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ est évaluée à 3,1x10⁻² s⁻¹.

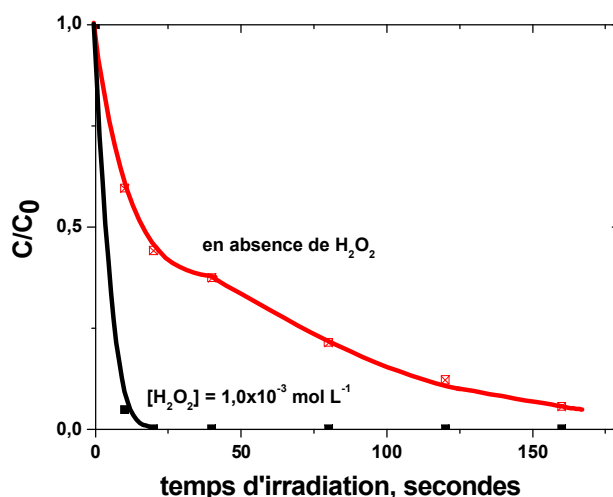


Figure 3.37 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange $\text{Fe(OH)]}^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène en milieu aéré, pH = 3,5, excitation à 365 nm (3 lampes).

La vitesse de disparition des trois sulfonylurées a également été étudiée en faisant varier le rapport de concentration de $[\text{Fe(OH)]}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les domaines de concentrations étudiés sont pour $[\text{Fe(OH)]}^{2+}$ de $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et pour le peroxyde d'hydrogène de $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La concentration du pesticide est maintenue constante et égale à $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Le tableau 3.12 reporte la constante de vitesse de premier ordre, k , pour les différents rapports $[\text{Fe(OH)]}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Il montre clairement que dans tous les cas la dégradation est très efficace en présence de peroxyde d'hydrogène et ceci même si la concentration du complexe aqueux de fer(III) est faible ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Dans tous les cas, la disparition totale du pesticide est atteinte. Le rôle du fer(II) dans le processus, au même titre que l'oxygène moléculaire, est donc également important dans le mécanisme de dégradation des polluants. Ceci est principalement le cas lorsque la totalité de $[\text{Fe(OH)]}^{2+}$, mis initialement, a disparu.

Afin de mieux identifier le rôle de l'oxygène et du fer(II) dans le processus de génération de $[\text{Fe(OH)]}^{2+}$, nous nous sommes intéressés aux processus chimiques avec des mélanges ne contenant initialement que du fer(II).

k, s⁻¹ CNS			
[H₂O₂], mol L⁻¹	[Fe(OH)]²⁺, mol L⁻¹		
	1,0x10⁻⁶	5,0x10⁻⁶	1,0x10⁻⁴
0	2,9x10 ⁻⁵	6,7x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻³
1,0x10⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴	1,12x10 ⁻³	5,4x10 ⁻³
5,0x10⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻³	8,2x10 ⁻³
1,0x10⁻³	1,5x10 ⁻³	4,4x10 ⁻³	8,2x10 ⁻³
k, s⁻¹ MTSM			
[H₂O₂], mol L⁻¹	[Fe(OH)]²⁺, mol L⁻¹		
	1,0x10⁻⁶	5,0x10⁻⁶	1,0x10⁻⁴
0	9,9x10 ⁻⁶	5,5x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻³
1,0x10⁻⁴	2,1x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³
5,0x10⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻³	6,8x10 ⁻³
1,0x10⁻³	3,8x10 ⁻⁴	3,2x10 ⁻³	6,5x10 ⁻³
k, s⁻¹ TFMS			
[H₂O₂], mol L⁻¹	[Fe(OH)]²⁺, mol L⁻¹		
	1,0x10⁻⁶	5,0x10⁻⁶	1,0x10⁻⁴
0	1,2x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²
1,0x10⁻⁴	9,3x10 ⁻⁴	6,1x10 ⁻³	1,1x10 ⁻²
5,0x10⁻⁴	1,3x10 ⁻³	7,6x10 ⁻³	1,1x10 ⁻²
1,0x10⁻³	4,5x10 ⁻³	9,3x10 ⁻³	1,7x10 ⁻²

Tableau 3.12 : Constantes de vitesse de disparition des sulfonylurées en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. [sulfonylurée] = 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 365 nm et en milieu aéré (une seule lampe).

1.4.2. Transformation des sulfonylurées sous irradiation du mélange Fe(II)/Fe(III)

1.4.2.1. Caractéristiques spectroscopiques du Fe(II)

Le spectre d'absorption du fer(II) en solution aqueuse ne présente pas d'absorption significative aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm (figure 3.38). Le coefficient d'absorption molaire à 300 et 365 nm est estimé à 7,6 et 2,8 mol⁻¹ L cm⁻¹ respectivement. Dans nos conditions expérimentales, l'absorption de la lumière d'excitation, suntest et 365 nm, n'est pas donc significative. De plus, il est très important de noter que l'analyse des spectres d'absorption des mélanges sulfonylurées/fer(II) ne montre aucune évolution thermique ou complexation à l'état fondamental.

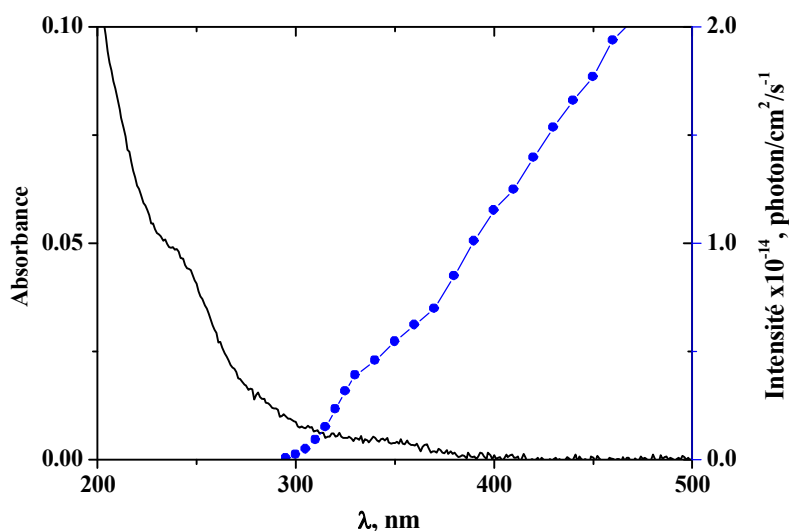


Figure 3.38 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de **Fe(II)** ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) à pH=3,0 et comparaison avec le spectre d'émission solaire.

1.4.2.2. Comportement photochimique du mélange sulfonylurée/Fe(II)

Malgré la faible absorbance du mélange **Fer(II)/CNS** ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) à pH = 3,5 et à $\lambda > 295$ nm nous avons suivi l'évolution de la concentration du **CNS** sous irradiation en milieu aéré et en Suntest. Ce dernier dispositif permet de fournir une intensité lumineuse importante ($8,6 \times 10^{17}$ photons cm⁻² s⁻¹) permettant ainsi d'augmenter la vitesse de dégradation. Comme le montre la figure 3.39 et dans nos

conditions expérimentales, la disparition du cinosulfuron est d'environ 70 % après 1 heure d'irradiation. Le système semble donc efficace malgré la très faible absorbance du milieu réactionnel. L'analyse plus fine du profil cinétique montre que la disparition présente une période d'induction d'environ 3 minutes et ensuite la disparition se produit avec une constante de vitesse de $4,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cette auto-accélération de la dégradation du pesticide s'avère très intéressante puisque la solution contient principalement du fer(II).

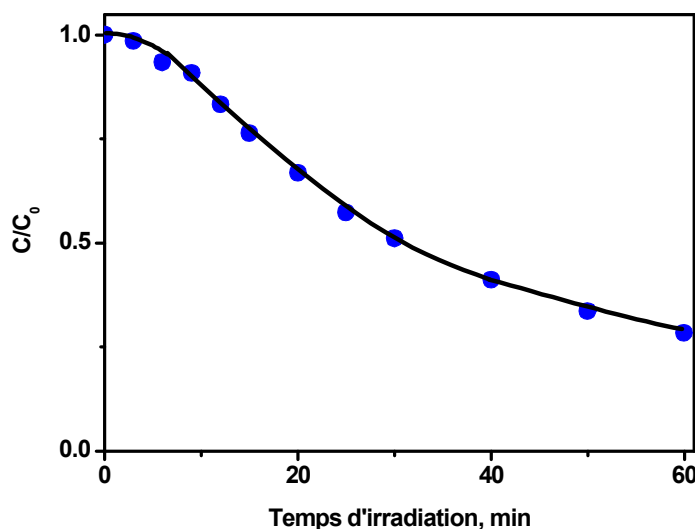


Figure 3.39 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange Fe(II)/CNS ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu aéré, pH = 3,5, excitation en Suntest .

Nous avons également examiné, la disparition du cinosulfuron en utilisant différentes concentrations de fer(II) : $5,0 \times 10^{-5}$ et $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Comme le montre la figure 3.40, nous observons dans tous les cas une disparition du pesticide. Celle-ci se produit avec une période d'induction importante pour de faibles concentrations et qui est presque inexistante pour de très fortes concentrations. Elle est évaluée à 8 minutes et 20 secondes pour les concentrations $5,0 \times 10^{-5}$ et $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ respectivement. La constante de vitesse de premier ordre évolue également avec la concentration initiale de fer(II). Elle augmente lorsque la concentration initiale de fer(II) augmente : $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour une concentration de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour une concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

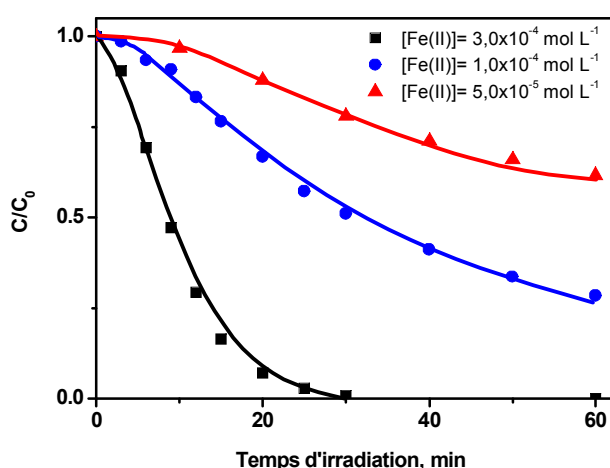


Figure 3.40 : Cinétique de disparition du **CNS** sous excitation du mélange **Fe(II)/CNS**; en fonction de la concentration initiale en fer(II). $[CNS] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Milieu aéré, $pH=3,5$; excitation en Suntest.

1.4.2.3. Effet du 2-propanol

L'irradiation d'un mélange **Fer(II)/CNS** a clairement conduit à la disparition du pesticide avec des vitesses qui dépendent de la concentration initiale du photoinducteur. Afin de mettre en évidence les espèces réactives réellement mises en jeu dans le processus de phototransformation, nous avons introduit le 2-propanol comme piège à radicaux hydroxyles. L'irradiation en Suntest d'une solution aérée de **Fer(II)/CNS** ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $pH = 3,5$ et en présence de 2-propanol (0,1%) conduit à une inhibition presque totale de la dégradation du pesticide et ceci après une heure d'irradiation. En absence de 2-propanol, la conversion a été estimée à environ 72 % pour la même durée d'irradiation. Ceci montre que la principale espèce réactive est le radical hydroxyle et qui est donc le résultat incontestable de l'excitation lumineuse d'une solution de **Fer(II)**.

1.4.2.4. Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de **Fe(II)** sous excitation lumineuse

Après avoir clairement montré que l'irradiation d'une solution aqueuse de **Fer(II)** conduit à la formation de radicaux hydroxyles, nous avons voulu démontrer que

la conversion du **Fer(II)** permet de régénérer du **Fer(III)** qui pourrait être le précurseur du radical hydroxyle sous irradiation lumineuse. Avec cet objectif en vue, l'évolution du spectre d'absorption d'une solution aqueuse de **Fer(II)** à pH =3,5 et sous excitation à 365 nm a été étudiée (figures 3.41.A et B). En milieu aéré, elle montre, en fonction du temps d'irradiation, l'augmentation de l'absorbance sur l'ensemble du domaine 200 nm-400 nm démontrant une modification de la composition chimique de la solution malgré une absorbance très faible. De plus, nous pouvons parfaitement remarquer le développement d'une bande d'absorption avec un maximum à environ 300 nm due à la formation du **Fer(III)** à partir du **Fer(II)** initial. En milieu désoxygéné, l'évolution de l'absorbance est nettement moins prononcée et aucun développement de la bande d'absorption à 300 nm n'est observé. Le tracé de la variation de l'absorbance, représenté sur la figure 3.41.C, montre une auto-accélération à partir de 10 min d'irradiation après une période d'induction, en parfait accord avec les résultats trouvés précédemment. Cette étude spectroscopique montre que la régénération du **Fer(III)** à partir de l'excitation d'une solution aqueuse de fer(II) seul ne se produit qu'en présence d'oxygène moléculaire. Ce dernier semble donc être, avec l'irradiation lumineuse, un acteur majeur pour le processus d'oxydation photochimique du fer ferreux en fer ferrique.

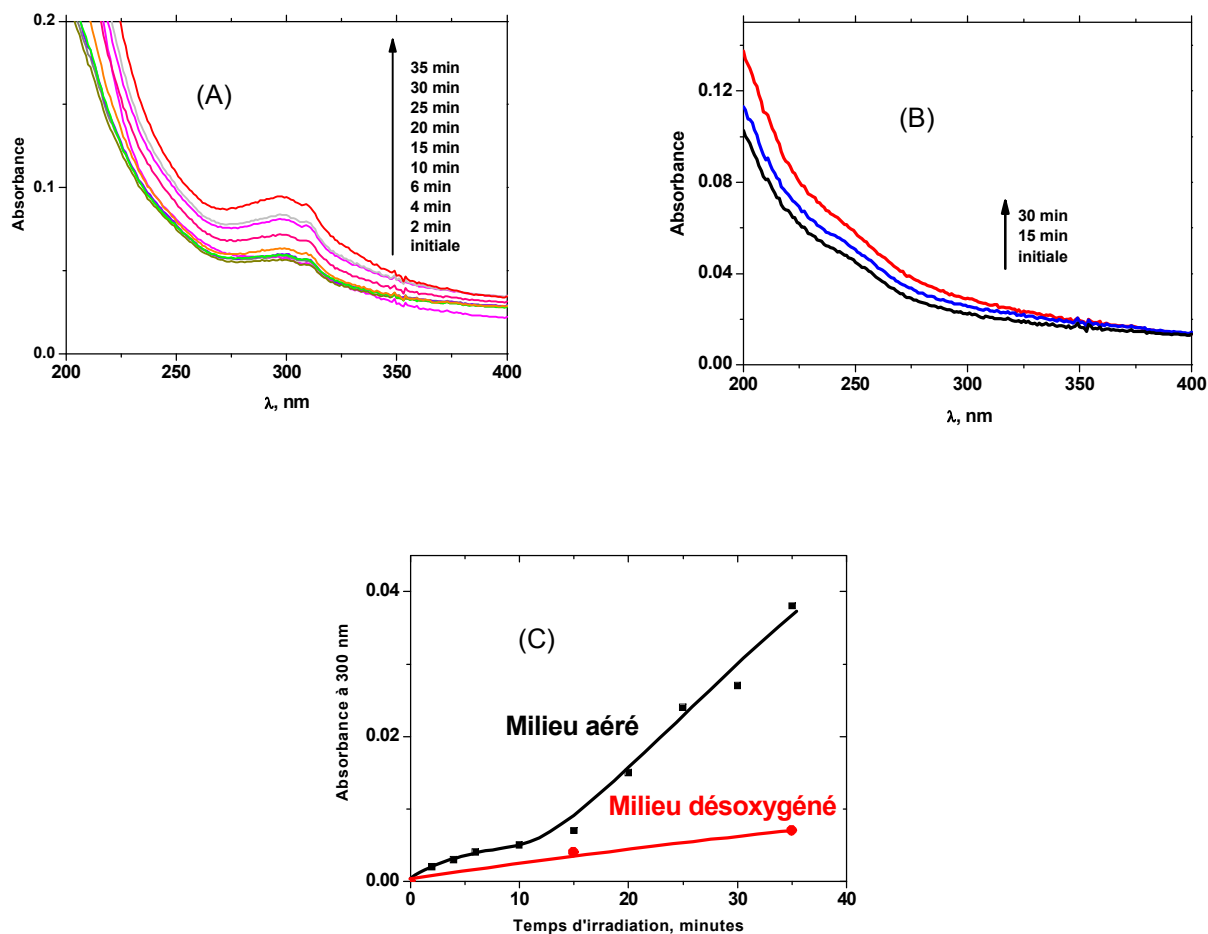


Figure 3.41 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de **Fer(II)** ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) sous irradiation au 365 nm. (A) solution aérée (B) solution désoxygénée (C) évolution de l'absorbance à 300 nm. pH = 3,5 (une seule lampe).

1.4.2.5. Comportement photochimique du mélange sulfonylurée/ Fe(III)/Fe(II)

L'étude détaillée du comportement photochimique des mélanges **Fe(OH)]²⁺/sulfonylurée**, a montré que le processus est efficace jusqu'à une dégradation complète du pesticide. La présence simultanée au bout d'un certain temps d'irradiation du fer ferrique et du fer ferreux semble également jouer un rôle dans le processus photochimique. Afin de montrer cette réactivité, nous avons étudié le comportement de solutions contenant initialement un mélange des deux espèces de fer. Cette étude a été entreprise en ajoutant de quantités infimes de Fer(III) à des solutions contenant du fer(II) à la concentration de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Des solutions présentant les

rapports de concentrations $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}]$: 100 ; 50 ; 10 ; 1 et 0,33 ont ainsi été utilisées. Les résultats sont représentés sur la figure 3.42.

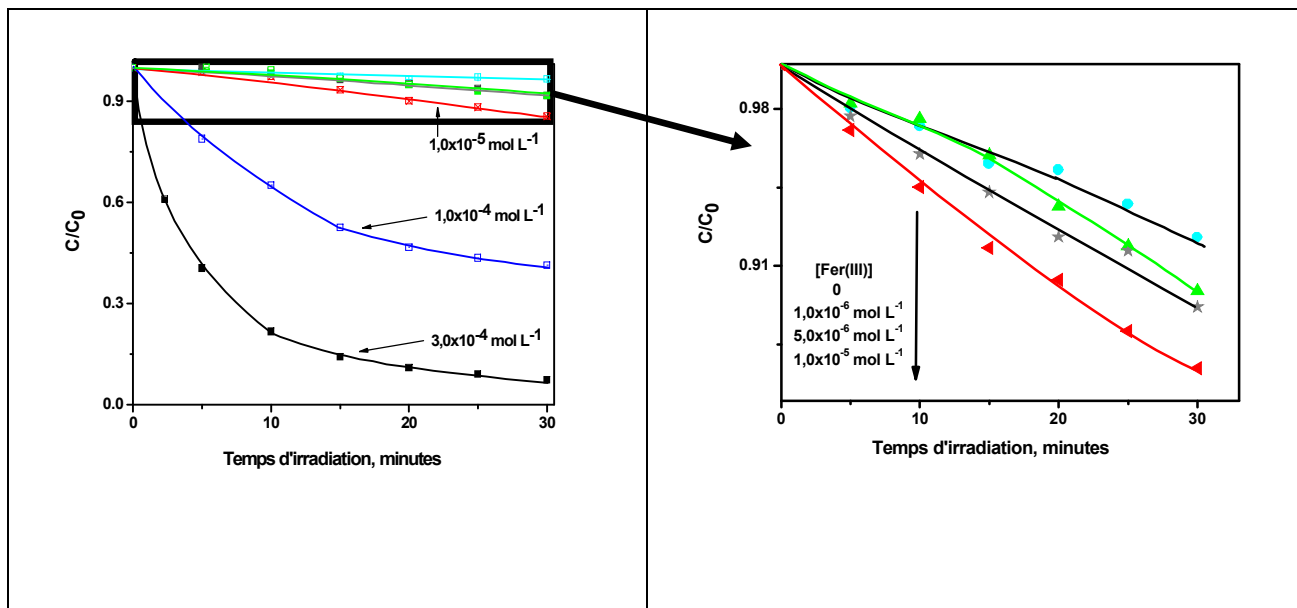
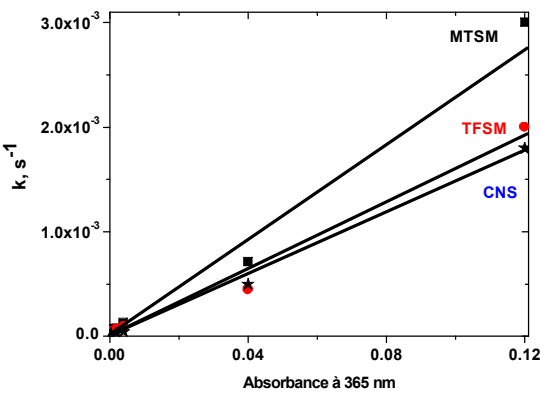


Figure 3.42: Evolution de la dégradation de **CNS** sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré de $\text{Fe(II)}/\text{CNS}$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en fonction du temps d'irradiation en présence de différentes concentrations de $[\text{Fe(III)}] = 1,0 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$ et $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. $\text{pH} = 3,5$; excitation à 365 nm (une seule lampe).

Nous remarquons nettement que la vitesse de la dégradation de **CNS** augmente lorsque la concentration en fer(III) dans le milieu augmente en parfait accord avec la réactivité efficace de $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$ et à l'augmentation de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation. La disparition montre clairement la présence, pour les faibles concentrations, d'une auto-accélération alors que pour les fortes concentrations, une disparition en deux étapes est obtenue. Les constantes de vitesse de premier ordre pour les trois sulfonylurées sont données dans le tableau 3.13. Celles-ci augmentent de manière très significative lorsque la concentration en fer(III) augmente. Le tracé donné sur la figure 3.43 montre que cette évolution dépend linéairement de l'absorbance de la solution du complexe aqueux de fer(III) dans le domaine $1,0 \times 10^{-6}$ - $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

[Fe(III)], mol L ⁻¹	k _{MTSM} , s ⁻¹	k _{TFSM} , s ⁻¹	k _{CNS} , s ⁻¹	
0	3,0x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁵	
1,0x10 ⁻⁶	6,7x10 ⁻⁵	4,7x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵	
5,0x10 ⁻⁶	7,5x10 ⁻⁵	6,9x10 ⁻⁵	3,3x10 ⁻⁵	
1,0x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁵	4,4x10 ⁻⁵	
1,0x10 ⁻⁴	7,1x10 ⁻⁴	4,5x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁴	
3,0x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³	
Tableau 3.13: Constantes de vitesse de la dégradation des sulfonilurées sous excitation à 365 nm de mélanges aérés de Fe(II)/sulfonilurée (1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) en présence de différentes concentrations de [Fe(III)]. pH = 3,5 ; excitation à 365 nm (une seule lampe).				Figure 3.43 : Evolution de la constante de vitesse de disparition des sulfonilurées en fonction de l'absorbance de la solution. Excitation à 365 nm de mélanges aérés de Fe(II)/sulfonilurée (1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) et variation de la concentration initiale de fer(III) : [Fe(III)] = 1,0x10 ⁻⁶ ; 5,0x10 ⁻⁶ ; 1,0x10 ⁻⁵ ; 1,0x10 ⁻⁴ et 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ . pH = 3,5 ; excitation à 365 nm.

Il est très important de noter ici que malgré la concentration infime du complexe de fer(III), nous observons une disparition efficace du pesticide. Celle-ci est d'autant plus efficace que la concentration d'oxygène dissous est importante. En effet, la disparition de **CNS** est négligeable en milieu désoxygéné alors que la vitesse augmente d'un facteur 2 à 3 pour une solution suroxygénée comparée à une solution aérée (Tableau 3.14). Tous ces résultats mettent en évidence l'implication probable et simultanée du fer(II), de l'oxygène moléculaire et du fer(III) dans le processus photochimique précédemment cité.

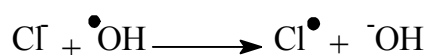
[Fe(III)], mol L⁻¹	en milieu suroxygéné k, s⁻¹	en milieu aéré k, s⁻¹	en milieu désoxygéné k, s⁻¹
0	6,3x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	négligeable
1,0x10 ⁻⁶	9,0x10 ⁻⁵	3,9x10 ⁻⁵	négligeable
1,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁴	6,5x10 ⁻⁵	négligeable

Tableau 3.14: Evolution de la constante de vitesse de disparition du sulfonylurée **CNS** en fonction de la concentration d'oxygène et de la concentration en Fe(III). Excitation à 365 nm de mélanges Fe(II)/CNS (1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹/5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹) à pH = 3,5 (une seule lampe).

1.4.2.6. Effets de quelques ions inorganiques : cas des ions chlorure

La présence des ions organiques dans les milieux réactionnels peut jouer un rôle majeur dans les processus mis en jeu. Dans la plupart des cas, ces ions agissent, en fonction de leurs concentrations, comme capteurs des radicaux hydroxyles conduisant à une inhibition partielle voire totale de la dégradation. Dans le but d'analyser de tels effets sur les systèmes **Fer(II)/ Fer(III)** (en faibles concentrations), des ions chlorure ont été utilisés avec le thifensulfuron methyl (**TFSM**) comme pesticide modèle.

Les ions chlorure représentent des capteurs efficaces des radicaux hydroxyles [135]. La constante de vitesse de second ordre est évaluée à 4,3x10⁹ mol⁻¹ L s⁻¹.



L'irradiation à 365 nm d'un mélange aéré de **Fe(II)/ Fe(III)** (1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹/ 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹) en présence de **TFSM** à la concentration de 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ et d'ions chlorures (4,0x10⁻⁴ mol L⁻¹) conduit également à la disparition du pesticide (figure 3.44). Cependant, cette dégradation est beaucoup moins efficace que celle observée en absence d'ions chlorures. Une conversion d'environ 15 % est obtenue après 30 minutes d'irradiation en présence de Cl⁻ alors qu'elle est estimée à 37% en absence de Cl⁻. La constante de vitesse est évaluée à 1,1x10⁻⁴ et 2,7x10⁻⁴ s⁻¹ en présence et en absence d'ions chlorure respectivement.

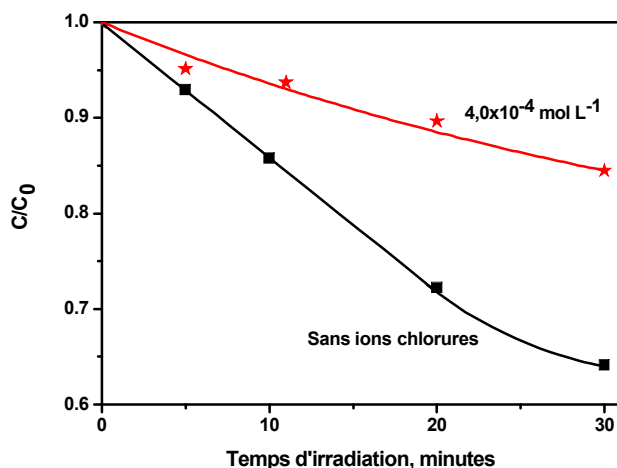
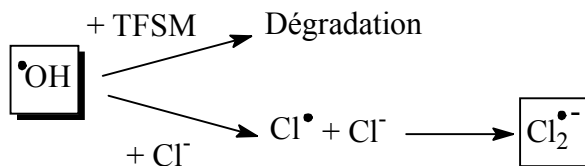


Figure 3.44: Disparition **TFSM** sous irradiation d'un mélange aéré de Fe(II)/ Fe(III) ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) en présence et en absence d'ions chlorure ($4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). Excitation à 365 nm et à pH = 3,5 (une seule lampe).

Cette inhibition partielle de la dégradation de **TFSM** a été étudiée à différentes concentrations d'ions chlorure. La constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration des ions chlorure augmente (Tableau 3.15 et figure 3.45). Elle atteint un minimum pour des concentrations supérieures à environ $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Nous pouvons ainsi conclure pour des concentrations inférieures à $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, les radicaux chlorure entrent en compétition avec le pesticide pour la capture des radicaux hydroxyles, permettant une diminution de la vitesse de dégradation. Dans ces conditions, les espèces réactives présentes dans le milieu sont ainsi les radicaux $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ et les radicaux $\cdot\text{OH}$. A des concentrations supérieures à $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tous les radicaux hydroxyles sont piégés par les ions chlorure. Une seule espèce est donc présente dans le milieu dans ces conditions. Ce sont donc les radicaux $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ qui sont à l'origine de la disparition de **TFSM**.



[Cl ⁻], mol L ⁻¹	k _{MTSM} , s ⁻¹
0	2,74x10 ⁻⁴
3,0x10 ⁻⁵	2,53x10 ⁻⁴
5,0x10 ⁻⁵	1,62x10 ⁻⁴
1,0x10 ⁻⁴	1,29x10 ⁻⁴
1,5x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴
2,0x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁴
4,0x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁴

Tableau 3.15: Constantes de vitesse de disparition de **TFSM** en fonction de la concentration initiale des ions chlorure.

[Fe(III)]=1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, [Fe(II)] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, [TFSM] =5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 365 nm(une seule lampe).

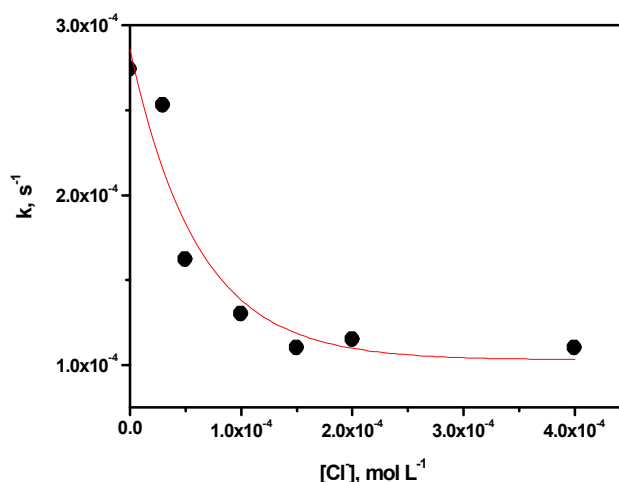
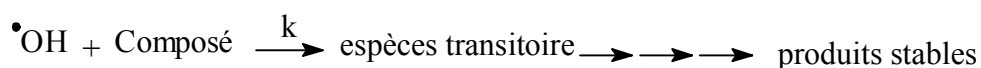


Figure 3.45 : Evolution de la constante de vitesse de dégradation de **TFMS** en fonction de la concentration en ions chlorures. [Fe(III)]=1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, [Fe(II)] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, [TFSM] =5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹; pH = 3,5 ; excitation à 365 nm (une seule lampe).

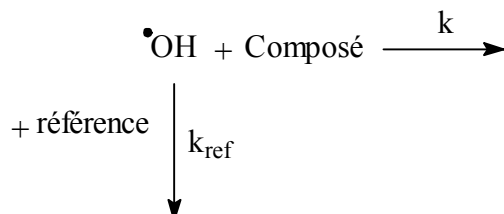
1.4.3. Détermination des constantes de vitesse de réactivité du radical hydroxyle avec les sulfonylurées

La constante de vitesse représente un paramètre très important pour évaluer la dégradation d'un composé organique par le radical hydroxyle. Différentes techniques peuvent être utilisées :

- une méthode directe qui permet de suivre le produit de la réactivité du radical hydroxyle sur le composé organique de choix (réaction primaire). Celle-ci nécessite l'utilisation de la photolyse laser permet la détection de l'espèce transitoire qui est le produit de cette réaction. Celle-ci va évoluer thermiquement en plusieurs étapes vers la formation des produits stables.



- une méthode indirecte qui consiste à utiliser un composé de référence (compétiteur) pour lequel la constante de vitesse de la réaction (k_{ref}) à étudier est connue avec précision dans le mélange afin de rentrer en compétition lors de la réactivité radical hydroxyl-composé organique. Une étude cinétique précise permet ainsi de déduire expérimentalement la constante de vitesse désirée, k ($\cdot\text{OH}$ / pesticide).



Cette seconde approche présente le fort avantage de pouvoir être appliquée sous irradiation continue. Comme compétiteur, nous avons utilisé le metsulfuron méthyle (**MTSM**) pour lequel la constante de vitesse est donnée dans la littérature [143]. Elle est évaluée à $3,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. C'est cette procédure qui a été appliquée dans le cadre de cette étude.

L'irradiation à 365 nm d'une solution aérée de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de **MTSM** (composé de référence) à la concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et **TFSM** à la concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a été entreprise. Le suivi de l'évolution de la concentration des deux composés en fonction du temps d'irradiation a été effectué par HPLC (figure 3.46.A). La dégradation se produit de manière simultanée pour les deux pesticides et ceci sans aucune période d'induction. Sachant que dans nos conditions expérimentales, ces phototransformations se produisent suite à la réactivité des radicaux hydroxyles, les vitesses relatives de disparition permettent d'atteindre la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{[\text{TFSM}]_0}{[\text{TFSM}]_t} \right) = \frac{k_{\text{TFSM}}}{k_{\text{MTSM}}} \ln \left(\frac{[\text{MTSM}]_0}{[\text{MTSM}]_t} \right)$$

Le tracé de $\ln([\text{TFSM}]_0 / [\text{TFSM}])$ en fonction de $\ln([\text{MTSM}]_0 / [\text{MTSM}])$ conduit ainsi à la constante de vitesse de la réactivité radical hydroxyle/**TFSM** ($k_{(\cdot\text{OH}/\text{MTSM})}$). Comme le montre la figure 3.46.B, le tracé est linéaire et passe par l'origine permettant ainsi de valider la réaction de compétition entreprise. Dans ces conditions expérimentales, la pente est d'environ 0,86. La constante de vitesse de second ordre de la réaction du radical hydroxyle avec **TFSM** a ainsi été évaluée à $4,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

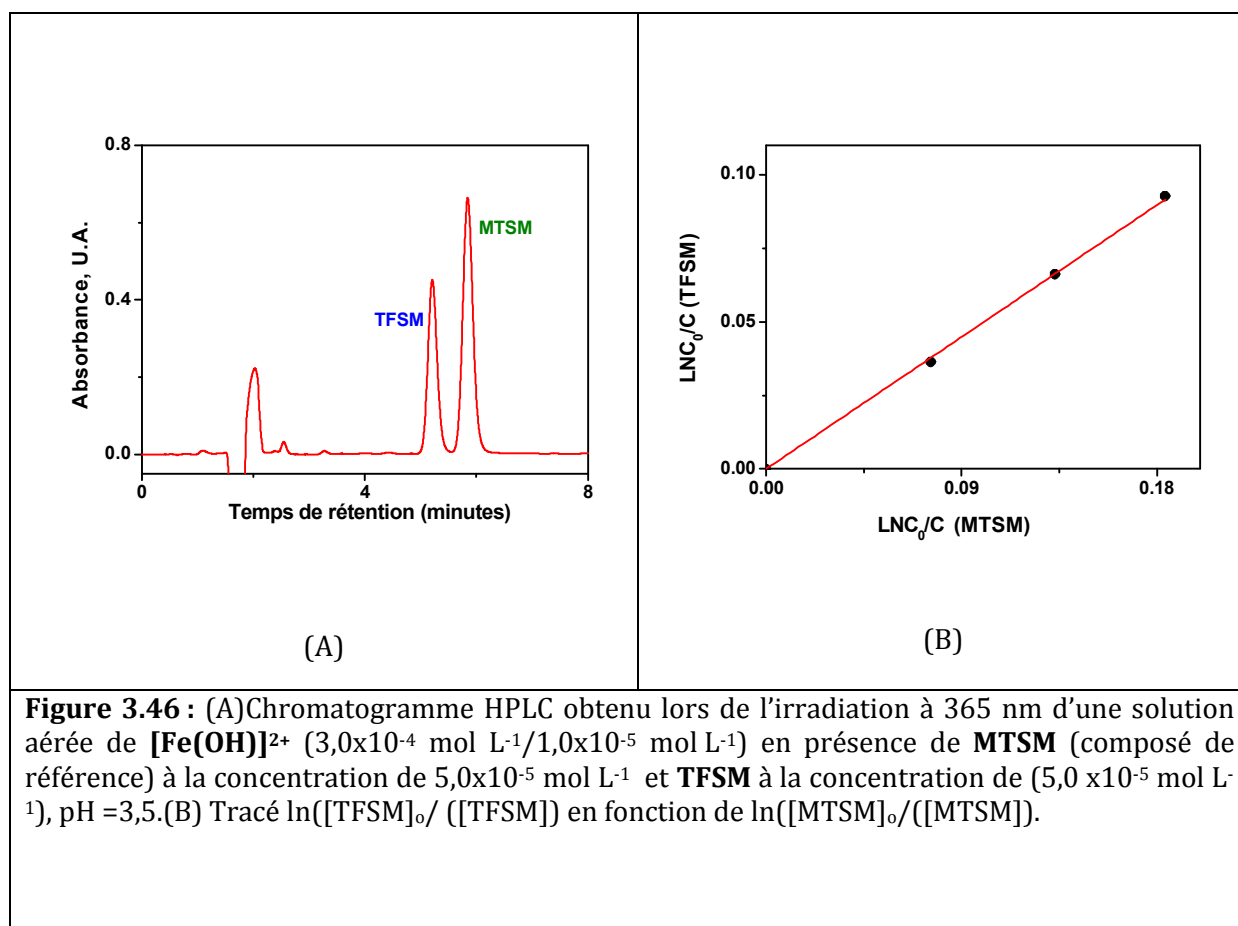


Figure 3.46 : (A)Chromatogramme HPLC obtenu lors de l'irradiation à 365 nm d'une solution aérée de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de **MTSM** (composé de référence) à la concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et **TFSM** à la concentration de ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), pH =3,5.(B) Tracé $\ln([TFSM]_0/[TFSM])$ en fonction de $\ln([MTSM]_0/[MTSM])$.

Une expérience similaire a été adoptée pour le **CNS** et la constante de vitesse de second ordre a été évaluée à environ $2,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Les trois sulfonylurées réagissent de manière très efficace avec le radical hydroxyle en parfait accord avec les résultats trouvés précédemment.

1.5. Efficacité du système Fer(II)/Fer(III) pour le traitement de solutions contaminées

Le complexe aqueux de fer(III) a montré de manière incontestable son efficacité pour dégrader les sulfonylurées jusqu'à leur complète disparition du milieu. Celle-ci se fait après deux processus différents, un premier rapide, impliquant l'excitation du complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ et un second plus lent, impliquant le **Fer(II)**, le **Fer(III)** et l'oxygène. En utilisant la Suntest, dont l'intensité incidente est très élevée, nous avons voulu montrer que le système demeure efficace même après la disparition complète du polluant. Pour atteindre cet objectif, nous avons ajouté des quantités identiques du

pesticide à la fin de chaque série d'expériences et nous avons procédé à l'irradiation du nouveau mélange. Cette irradiation a été reprise jusqu'à la disparition totale de la quantité ajoutée. Cette action a été répétée pour trois cycles consécutifs.

L'irradiation au Suntest d'une solution aérée de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) conduit à la disparition complète du pesticide après 10 minutes d'irradiation (Figure 3.47). L'addition, au cours d'un second cycle, d'une solution de **CNS** ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) suivie de l'irradiation permet la dégradation complète après 20 minutes d'irradiation. Le troisième cycle, a permis une conversion du **CNS** de 80 % après environ 50 minutes d'irradiation.

Ce résultat montre clairement que le système **Fe(II)/Fe(III)** demeure très efficace et permet la génération en continue de radicaux hydroxyles, espèces responsables de la dégradation du composé organique. L'allongement du temps nécessaire à la dégradation de **CNS** est dû à la formation de produits intermédiaires qui rentrent en compétition avec le pesticide de départ pour la capture du radical hydroxyle. Nous pouvons ainsi qualifier le système **Fe(II)/Fe(III)** comme un **réel système photocatalytique**. Il implique, comme nous l'avons vu précédemment tous les constituants du milieu : le fer(III), le fer(II) et l'oxygène moléculaire.

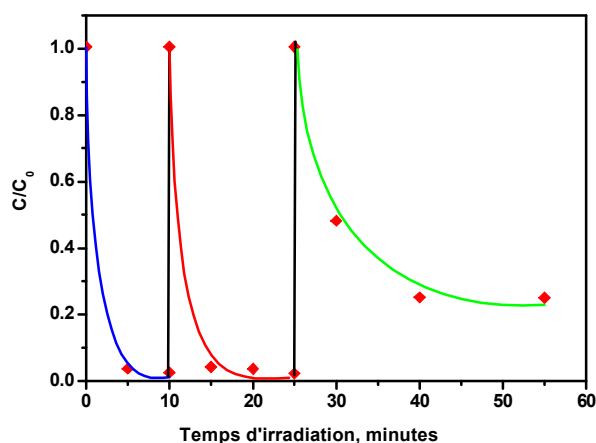


Figure 3.47 : Evolution de la dégradation de **CNS** sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré de **Fe(III)/CNS** ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) en fonction du temps d'irradiation après addition de quantités identiques de **CNS**. pH = 3,5 (une seule lampe).

2. Etude analytique des photoproduits des sulfonylurées

Les études analytiques ont été principalement effectuées sous excitation du complexe aqueux de fer(III), $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, à 365 nm. **Cependant, nous tenons à signaler**

que malgré des cinétiques de disparition différentes, les photoproduits formés sont identiques pour les deux systèmes étudiés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ mais avec des proportions différentes dues principalement à des réactions secondaires. Dans le cadre de cette étude analytique et pour minimiser l'importance des photoproduits secondaires, nous nous sommes limités à des conversions inférieures à environ 25 %. La formation des produits a été suivie en étudiant l'effet de plusieurs paramètres tels que le pH de la solution, la concentration d'oxygène afin d'avoir une vision plus précise sur les mécanismes de formation.

La démarche adoptée pour cette partie analytique est exclusivement basée sur les analyses LC/ESI/MS et LC/ESI/MS² en mode positif et négatif. La puissance d'une telle technique permet d'éviter la séparation souvent très délicate et fastidieuse des différents constituants du mélange. Pour assurer une identification précise des différents produits, nous avons adopté la procédure suivante :

- à partir des analyses LC/ESI/MS, nous avons déterminés la masse exacte des différents constituants. Celle-ci permet de proposer une composition élémentaire du produit inconnu avec une tolérance acceptée de 10 ppm.
- le composé inconnu est ensuite analysé par fragmentation LC/ESI/MS². La masse exacte des ions formés, obtenue en utilisant la masse du composé précurseur comme référence, permet de déduire une composition élémentaire avec une tolérance acceptée de 20 ppm. La structure chimique des ions est finalement proposée sur la base d'un mécanisme de fragmentation approprié.

2.1. Analyses LC/ESI/MS

L'irradiation à 365 nm d'un mélange aéré de $[\text{FeOH}]^{2+}$, $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ et Metsulfuron méthyle (**MTSM**), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ à pH = 3,5 conduit à la formation de plusieurs photoproduits, notés **P1** à **P6** (figure 3.48.A). Ils présentent tous des temps de rétention inférieurs à celui du composé de départ. Ceci indique la formation de molécules plus polaires et/ou de plus bas poids moléculaires en comparaison avec le composé de départ. L'inhibition totale de leur formation en présence de 2-propanol (0,1%) démontre l'implication exclusive des radicaux hydroxyles dans le processus de

leur génération. Tous les composés ont pu également être détectés par ESI/MS en mode négatif et positif comme le montre le chromatogramme TIC de la figure 3.48.B.

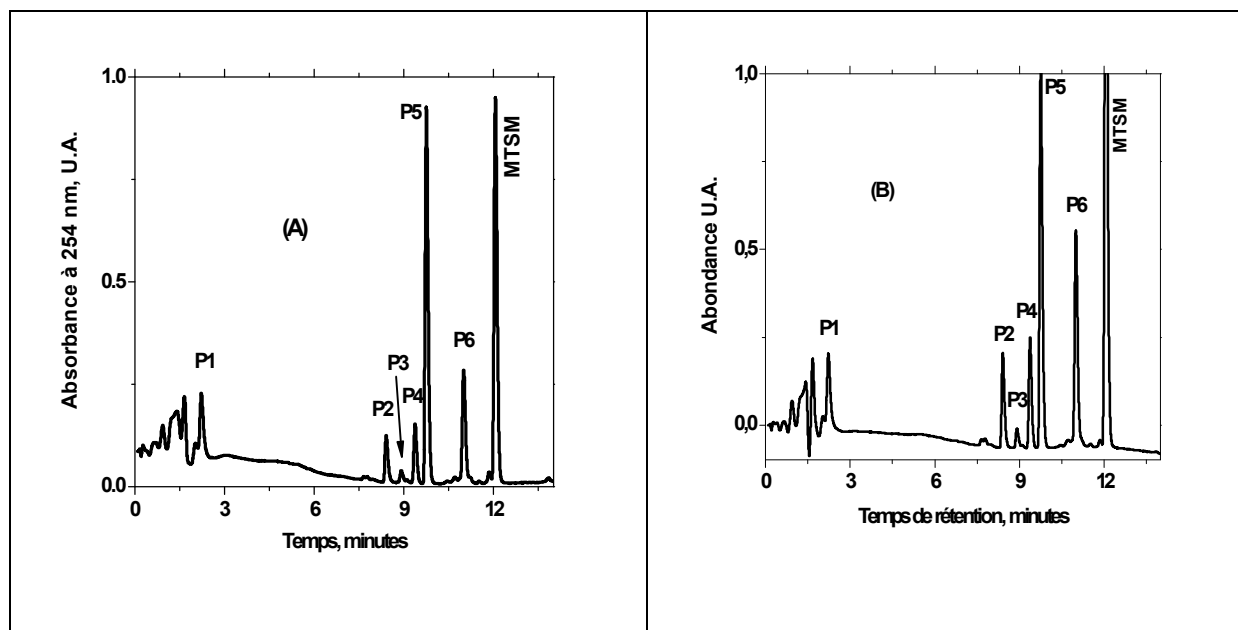


Figure 3.48: (A) Chromatogramme HPLC d'un mélange $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et Metsulfuron méthyle (MTSM), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 3,5 irradié à 365 nm. (B) TIC correspondant en ESI+.

Le tableau 3.16 rassemble les données des masses exactes, compositions élémentaires, masses calculées et erreurs estimées obtenues pour l'ensemble des composés du mélange lors de l'analyse LC/ESI/MS en mode positif et négatif. Etant donnée la présence de l'atome de soufre dans le composé de départ et sachant que le soufre possède l'isotope ^{34}S avec une abondance relative de 4,44%, nous avons analysé le rapport $[\text{M}+\text{H}+2]^+ / [\text{M}+\text{H}]^+$ en mode positif et $[\text{M}-\text{H}+2]^- / [\text{M}-\text{H}]^-$ en mode négatif. Dans nos conditions expérimentales, un rapport entre 7 et 9 % indique la présence d'un atome de soufre dans la structure chimique.

	Composé	m/z	Masse exacte	Composition, élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)	Rapport* [M+H+2] ⁺ /[M+H] ⁺ %
ESI+	MTSM	382	382,0828	C ₁₄ H ₁₆ N ₅ O ₆ S ⁺	382,0821	+1,8	9,2
	P1	141	141,0765	C ₅ H ₉ N ₄ O ⁺	141,0776	-7,8	0,6
	P2	386	386,0766	C ₁₃ H ₁₆ N ₅ O ₇ S ⁺	386,0770	-1,0	7,3
	P3	259	259,0393	C ₉ H ₁₁ N ₂ O ₅ S ⁺	259,0389	+1,5	8,8
	P4	216	216,0336	C ₈ H ₁₀ NO ₄ S ⁺	216,0331	+2,3	8,5
	P5	368	368,0655	C ₁₃ H ₁₄ N ₅ O ₆ S ⁺	368,0665	-2,7	8,8
ESI-	P6	387	387,0598	C ₁₃ H ₁₅ N ₄ O ₈ S ⁺	387,0611	-3,3	7,8
	MTSM	380	380,0612	C ₁₄ H ₁₄ N ₅ O ₆ S ⁻	380,0665	-5,3	8,4
	P2	384	384,0673	C ₁₃ H ₁₄ N ₅ O ₇ S ⁻	384,0614	+5,9	8,9
	P3	257	257,0248	C ₉ H ₉ N ₂ O ₅ S ⁻	257,0232	+1,6	6,3
	P5	366	366,0492	C ₁₃ H ₁₂ N ₅ O ₆ S ⁻	366,0508	-4,4	7,9
	P6	385	385,0420	C ₁₃ H ₁₃ N ₄ O ₈ S ⁻	385,0454	-8,8	8,0

Tableau 3.16 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire de **MTSM** et des photoproduits P1 à P6 obtenues par analyse LC/MS en mode ESI+ et ESI-. Le rapport [M+H+2]⁺/[M+H]⁺ a été déterminé pour démontrer la présence ou non de l'atome soufre dans la structure chimique (l'abondance relative pour ³⁴S est de 4.44%).

* En mode ESI-, le rapport est donné pour [M-H+2]⁻/[M-H]⁻.

Le tableau 3.16 suscite plusieurs remarques :

- Les modes positif et négatif sont tout à fait complémentaires et conduisent à la même composition chimique pour les composés inconnus. Ils seront donc tous les deux utilisés en LC/MS² pour l'élucidation des photoproduits.

- Etant donnée la valeur élevée du rapport $[M+H+2]^+/[M+H]^+$ en mode ESI+ et $[M-H+2]^-/[M-H]^-$ en mode ESI- obtenue pour l'ensemble des produits (à l'exception du produit **P1**), nous pouvons conclure que les produits **P2** à **P6** contiennent un seul atome de soufre. Un aspect qui est parfaitement confirmé par la composition élémentaire obtenue à partir de la masse exacte avec une précision convenable (<10 ppm).

- Les produits **P1**, **P3** et **P4** sont issus d'un processus de coupure de chaîne puisque le nombre total d'atomes de carbone est nettement plus faible que celui du composé de départ.

- Le produit **P6** peut être considéré un produit d'hydrolyse du composé **P2**, puisqu'un motif NH est remplacé par un atome d'oxygène (1 unité de masse de différence).

- Le produit **P5** correspond à un remplacement d'un groupement CH₃ dans le **MTSM** par un atome d'hydrogène puisqu'il s'agit d'une différence de 14 unités de masse.

Dans le but d'identifier précisément et sans aucune ambiguïté la structure chimique des photoproduits formés, il est fort nécessaire et indispensable d'étudier le mode de fragmentation du composé précurseur, **MTSM**. Celui-ci représentera une ligne directrice pour le processus de fragmentation des produits inconnus.

2.2. LC/MS² pour MTSM

Les chromatogrammes de la fragmentation MS² du **MTSM** obtenus sous une énergie de collision de 20 eV en mode ESI+ et ESI- sont donnés sur les figures 3.49.A et B dans les deux cas une fragmentation efficace est obtenue avec la disparition quasi complète des ions précurseurs, $[\text{MTSM}+H]^+$ à $m/z=382$ et $[\text{MTSM}-H]^+$ à $m/z = 380$.

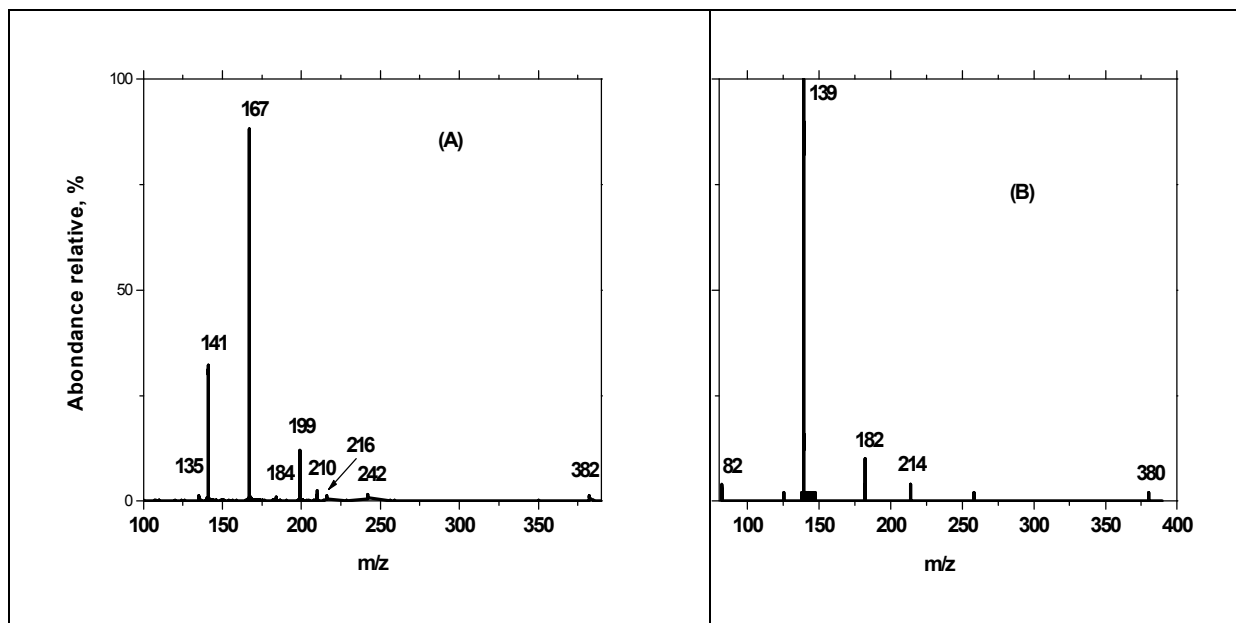


Figure 3.49: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS² de $[MTSM+H]^+$ (A) and $[MTSM-H]^-$ (B) obtenus avec une énergie de collision de 20 eV.

- **En mode ESI+ :** trois fragments intenses à $m/z = 199$ (**1d**), 167 (**1f**) et 141 (**1g**) sont clairement observés. D'autres ions moins intenses sont parfaitement visibles, $m/z = 242$ (**1a**), 216 (**1b**), 210 (**1c**), 184 (**1e**) et 135 (**1h**). Ces différents fragments seront identifiés en se basant sur les différents sites de protonation ou déprotonation de **MTSM** : Les groupes NH, CO et SO₂. Les masses exactes et calculées ainsi que les compositions élémentaires des différents ions sont présentées dans le tableau 3.17.

	Fragment	m/z	Masse exacte	Composition élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)
ESI+	1a	242	242,0108	$C_9H_8NO_5S^+$	242,0123	-6,2
	1b	216	216,0351	$C_8H_{10}NO_4S^+$	216,0331	+9,3
	1c	210	209,9875	$C_8H_4NO_4S^+$	209,9861	+6,7
	1d	199	199,0068	$C_8H_7O_4S^+$	199,0065	+1,5
	1e	184	184,0051	$C_7H_6NO_3S^+$	184,0068	-9,2
	1f	167	167,0578	$C_6H_7N_4O_2^+$	167,0569	+5,4
	1g	141	141,0768	$C_5H_9N_4O^+$	141,0776	-5,7
	1h	135	135,0456	$C_8H_7O_2^+$	135,0446	+7,4

Tableau 3.17 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI+/MS² du [MTSM+H]⁺ sous énergie de collision de 20 eV.

La protonation de MTSM au niveau du groupement amine adjacent au squelette triazinique (Schéma 3.4) suivie de l'élimination du 2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine permet la formation de l'ion **1a** de masse exacte 242,0108 correspondant à la composition élémentaire $C_9H_8NO_5S^+$ avec une précision de -6,2 ppm. Ce dernier peut disparaître selon deux voies différentes :

- par élimination de NHCO permettant la génération de **1d** (199,0068 unités de masse, $C_8H_7O_4S^+$) suivie d'une désulfonation conduisant à la formation de l'ion **1h** ($m/z = 135$) dont la composition élémentaire est $C_8H_7O_2^+$.

- par cyclisation avec élimination d'une molécule de méthanol conduisant à la formation de l'ion $m/z=210$ (**1c**).

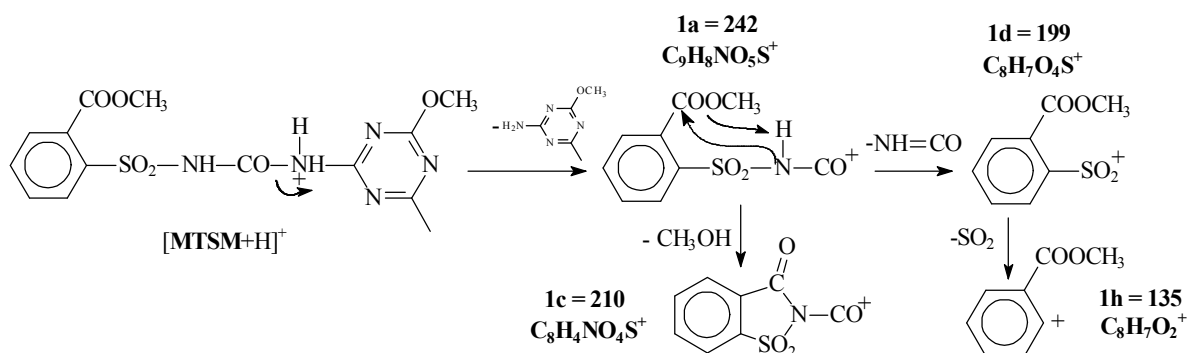


Schéma 3.4 : Formation des fragments 1a, 1d, 1c et 1h à partir de [MTSM+H]⁺ sous une énergie de collision de 20 eV.

La protonation au niveau de la fonction amine adjacente au groupe sulfonyle conduit au fragment **1f** (167,0578; C₆H₇N₄O₂⁺) par élimination du 2-(carbométhoxy) benzènesulfonamide (Schéma 3.5).

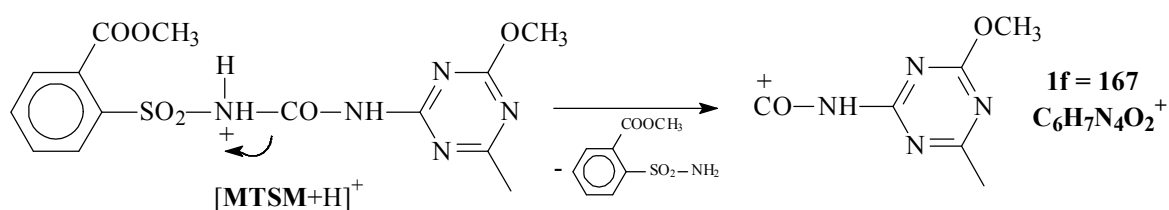


Schéma 3.5: Formation des fragments 1f à partir de [MTSM+H]⁺ sous une énergie de collision de 20 eV.

Les fragments **1b** et **1g** dont les masses exactes sont respectivement de 216,0351 et 141,0768 peuvent être obtenus par un processus de transfert d'hydrogène intramoléculaire mettant en jeu les deux fonctions amines de [MTSM+H]⁺ (schéma 3.6). L'ion **1b** peut ensuite subir une élimination d'ammoniac représentant ainsi une voie supplémentaire pour la formation du fragment **1d** ($m/z=199$) et également conduire à la formation de **1e** ($m/z=184$) par un processus de cyclisation en libérant du méthanol.

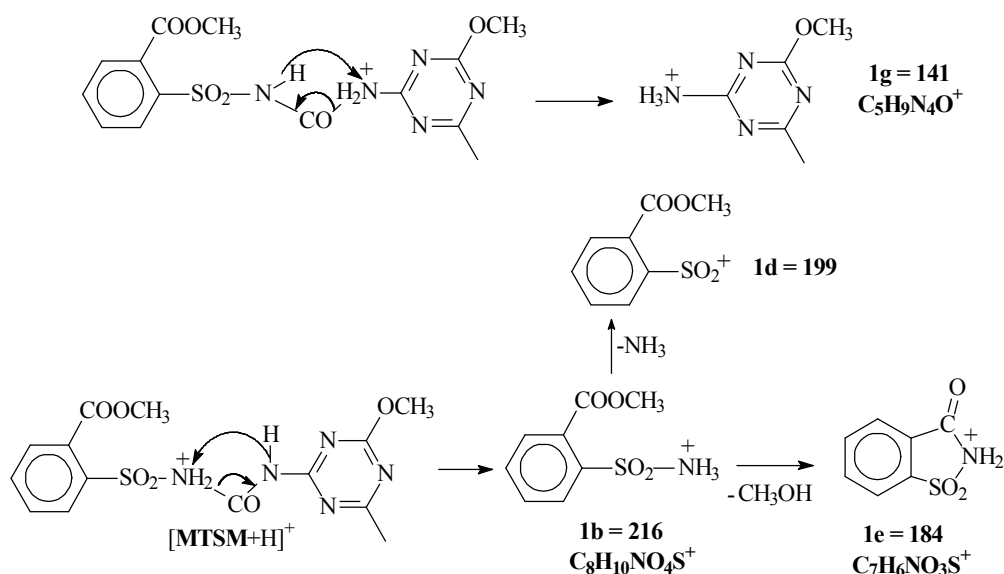


Schéma 3.6 : Formation des fragments 1g, 1b et 1e à partir de $[MTSM+H]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.

• En mode ESI- : en mode négatif et au contraire du mode positif, le nombre d'ions observés sous une énergie de collision de 20 eV est limité. Dans nos conditions expérimentales, un fragment intense, 1k, et trois autres beaucoup moins importants, 1i ($m/z=214$), 1j ($m/z=182$), et 1m ($m/z=82$) (figure 3.49.B), sont clairement obtenus. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 3.18.

	ions	m/z	Masse exacte	Composition élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)
ESI-	1i	214	214,0159	$C_8H_8NO_4S^-$	214,0174	-7,0
	1j	182	181,9890	$C_7H_4NO_3S^-$	181,9912	-12,1
	1k	139	139,0605	$C_5H_7N_4O^-$	139,0620	-10,8
	1m	82	82,0392	$C_3H_4N_3^-$	82,0405	-15,8

Tableau 3.18 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI-/MS² du $[MTSM-H]^-$ sous énergie de collision de 20 eV.

Les ions **1i** (214.0159 ; $C_8H_8NO_4S^-$) et **1k** (139.0605 ; $C_5H_7N_4O^-$) sont le résultat de la déprotonation des groupements amines avec coupures consécutives des deux liaisons CO-N (schéma 3.7). L'ion **1m** ($m/z=82$) peut être le résultat de la coupure du squelette triazinique à partir de **1k**. Comme dans le cas proposé pour la formation des ions **1a** et **1b**, le fragment **1i** peut permettre la formation de **1j** par un processus de cyclisation avec élimination de méthanol.

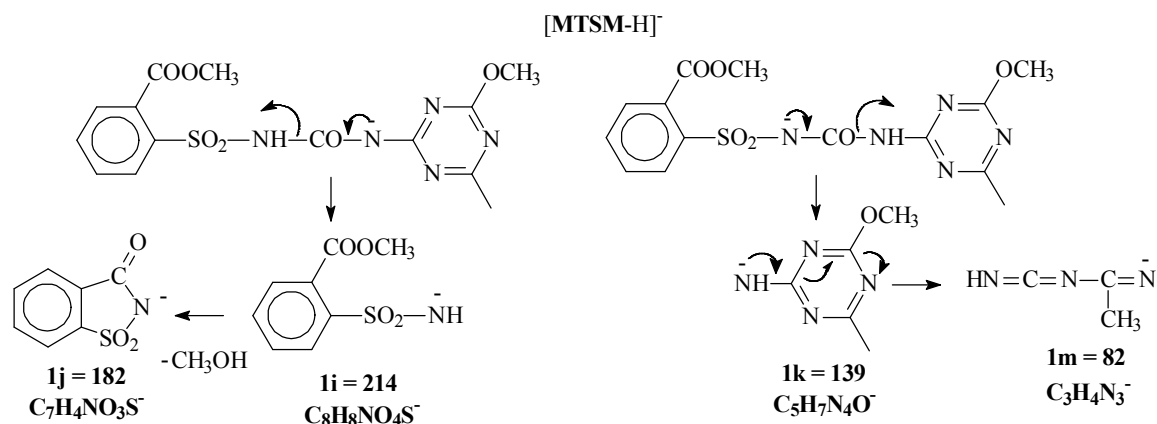


Schéma 3.7 : Formation des fragments 1i, 1j, 1k et 1m à partir de [MTSM-H]⁺ sous une énergie de collision de 20 eV.

Contrairement à ce qui est souvent proposé dans la littérature, toutes les fragmentations observées sont issues de coupures hétérolytiques des liaisons impliquées. Nous n'avons constaté, dans nos conditions expérimentales, aucun ion issu d'une coupure homolytique [150]. Ce dernier processus peut conduire à la formation de radicaux (non détectés) et d'ions radicalaires parfaitement détectable en masse.

2.2.1. Identification des produits P1 et P4

L'identification des deux produits **P1** et **P4** a été faite facilement par injection des standards puisque ces deux composés sont des produits commerciaux. **P1** présente un temps de rétention 2,2 minutes et il correspond au 2-amino-4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine (figure 3.50.A).

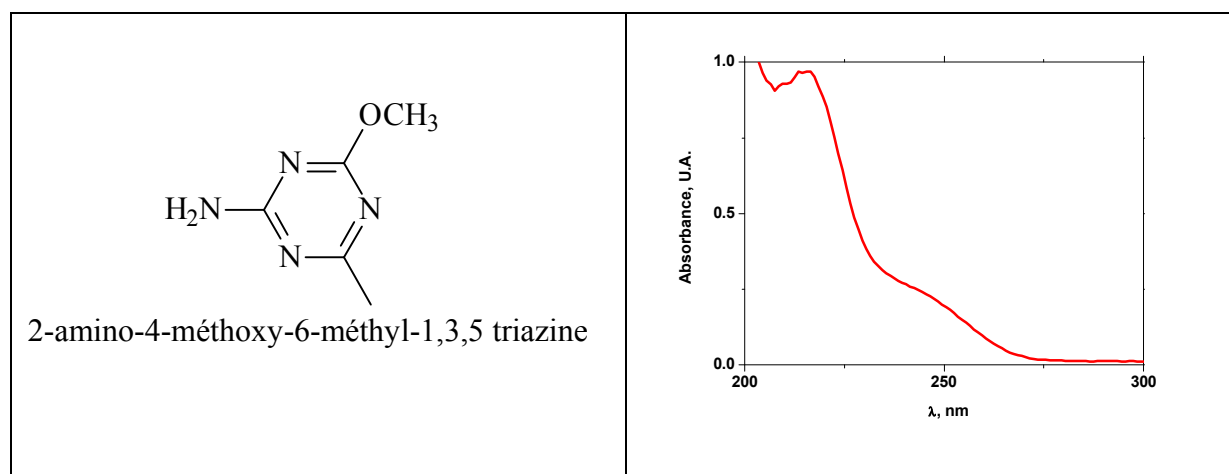


Figure 3.50 : (A) Structure chimique et (B) spectre d'absorption UV du composé P1.

Son spectre d'absorption présente un épaulement à 240 nm et une bande intense à 215 nm. (Figure 3.50.B.) Il a été parfaitement détecté en mode positif (141,0765 ; $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}^+$) mais aucune réponse n'est obtenue en mode négatif.

Le photoproduit **P4**, $t_{\text{rétention}} = 9,4$ minues, est détecté uniquement en mode positif. Il est attribué au 2-(carbomethoxy)-benzenesulfonamide (216,0336 ; $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S}^+$) (figure 3.51.A). Son spectre d'absorption présente deux bandes bien distinctes à $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm et à $\lambda_{\text{max}} = 227$ nm (figure 3.51.B).

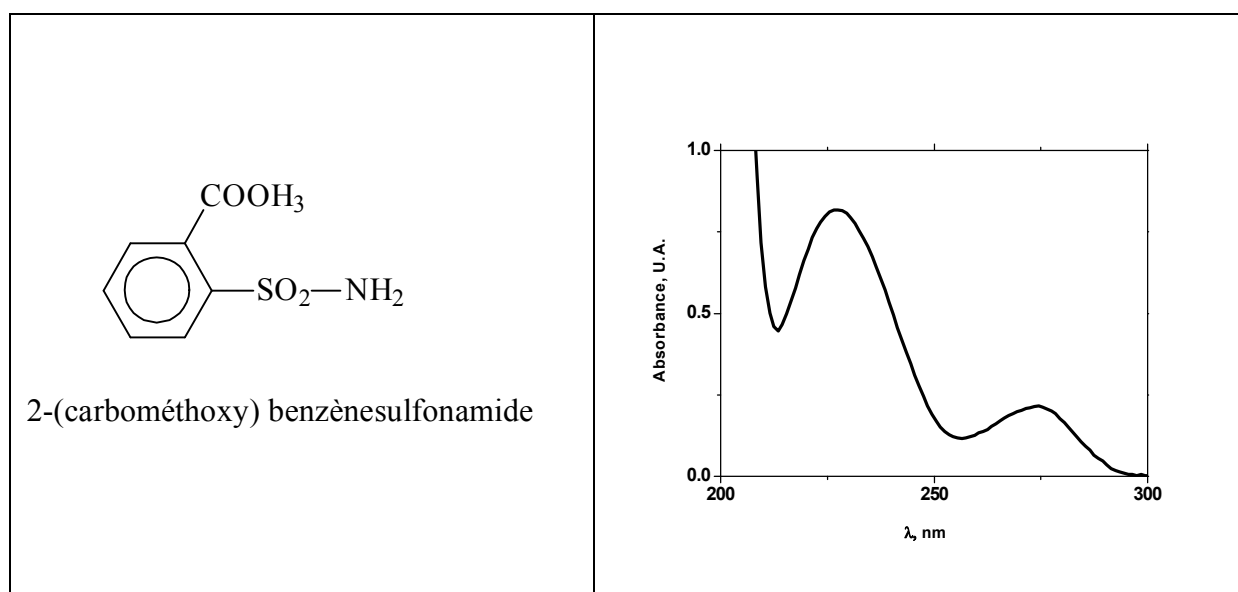


Figure 3.51 : (A) Structure chimique de **P4**. (B) spectre d'absorption UV du composé **P4**.

2.2.2. Elucidation du composé P5

Le composé **P5** dont le temps de rétention est de 9,8 minutes se forme dès les premiers instants d'irradiation et s'accumule parfaitement dans la solution pour des pourcentages de conversion inférieurs à 40%. Il présente un spectre d'absorption similaire à celui du composé de départ, **MTSM**, avec un épaulement à 260 nm et un maximum à 235 nm (figure 3.52.A). **P5** a la structure élémentaire neutre $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ ($M = 367$) et a pu être détecté à la fois en mode ESI+ et en mode ESI- (figures 3.52.B et C).

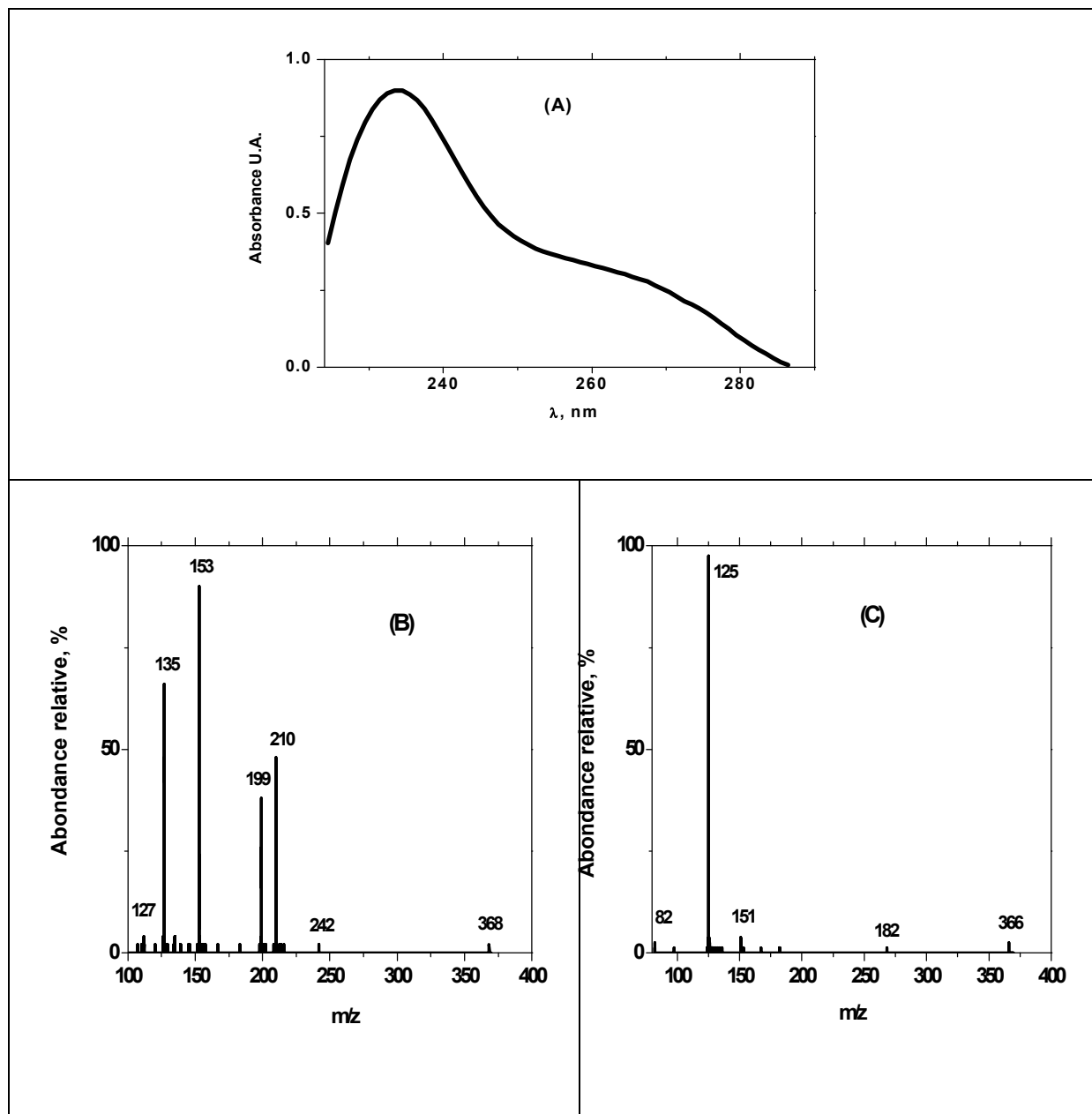


Figure 3.52 : (A) spectre d'absorption du composé **P5** obtenu par DAD. Spectres MS² en mode ESI+ (B) et ESI- (C) obtenus en utilisant une énergie de collision de 20 eV.

Tous les fragments obtenus dans les deux modes ont pu être identifiés et leurs processus de formation ont été élucidés sur la base des fragmentations proposées pour le composé de départ **MTSM**. En utilisant la masse de l'ion parent ($m/z = 368$ en ESI+ et 366 en ESI-) comme référence, les masses exactes des ions fils ont permis l'obtention de la composition élémentaire avec une démarche identique à celle utilisée pour le **MTSM**. Tous les résultats concernant le produit **P5** sont présentés sur le tableau 3.19.

Mode d'ionisation	m/z	Principaux ions	Masse exacte	Masse Calculée	Composition élémentaire	Erreur ppm
ESI+	368	242	242,0101	242,0123	$C_9H_8NO_5S^+$	-9,1
		210	209,9863	209,9861	$C_8H_4NO_4S^+$	+1,0
		199	199,0049	199,0065	$C_8H_7O_4S^+$	-8,0
		153	153,0407	153,0413	$C_5H_5N_4O_2^+$	-3,9
		135	135,0459	135,0446	$C_8H_7O_2^+$	+9,6
		127	127,0614	127,0620	$C_4H_7N_4O^+$	-4,7
ESI-	366	182	181,9900	181,9912	$C_7H_4NO_3S^-$	-6,6
		125	125,0479	125,0463	$C_4H_5N_4O^-$	+12,8
		82	82,0416	82,0405	$C_3H_4N_3^-$	+13,4

Tableau 3.19 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS² en mode ESI+ et ESI- du composé P5 sous énergie de collision de 20 eV.

En mode ESI+, au moins six fragments sont clairement observés (figure 3.52.B). Certains sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la fragmentation du composé de départ, $[MTSM+H]^+$. Il s'agit de tous les fragments possédant la structure benzènesulfonamide $m/z = 242$ (**1a**), 210(**1c**), 199 (**1d**) et 135(**1h**). Cela démontre, sans aucune ambiguïté, la conservation de cette structure dans **P5**. Par contre, l'apparition des fragments des fragments $m/z = 153$ et 127 (qui remplacent respectivement les ions $m/z = 167$ (**1f**) et 141 (**1g**) dans $[MTSM+H]^+$) démontre une modification au niveau du cycle triazinique. La différence de 14 unités de masse indique le remplacement du méthyl du substituant methoxy par un atome d'hydrogène (schéma 3.8).

En mode ESI-, des conclusions similaires peuvent être faites lors de l'analyse du spectre de masse MS² (figure 3.52.C). Ainsi, les fragments contenant la structure sulfonamide sont obtenus alors que ceux portant le squelette triazinique sont convertis avec 14

unités de masse de différence (conservation de $m/z = 182$ et remplacement du $m/z = 139$ par l'ion $m/z = 125$) (schéma 3.8).

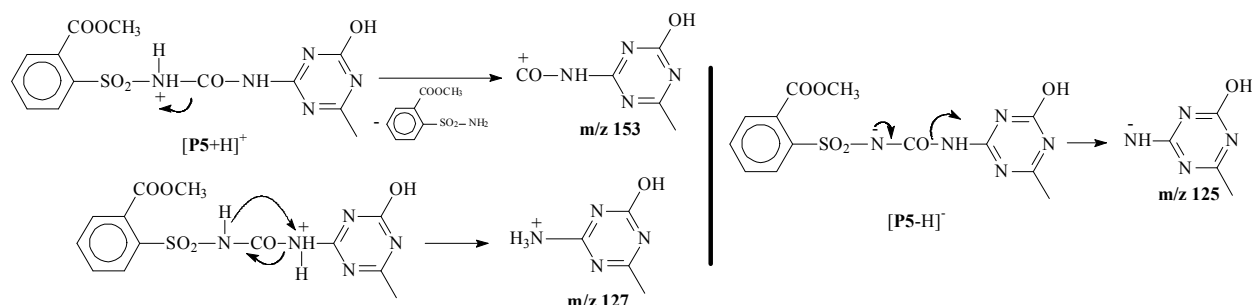
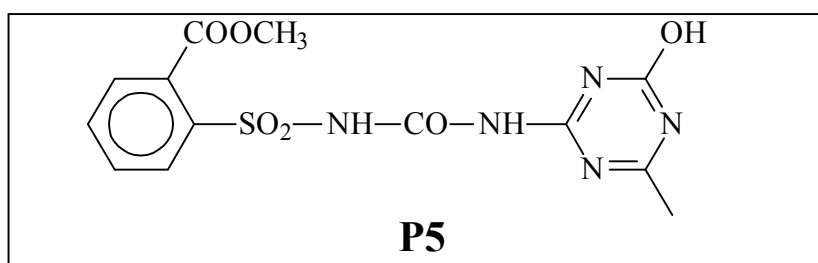


Schéma 3.8 : Processus de formation des fragments $m/z = 153$ et 127 en mode ESI+ et $m/z = 125$ en mode ESI- à partir de $[P5+H]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.

La structure du composé **P5** qui est en parfait accord avec la composition élémentaire obtenue par la masse exacte ($C_{13}H_{13}N_5O_6S$) mais également par l'analyse fine des spectres de masse MS^2 en ESI+ et ESI- avec les processus de fragmentation, est donc :



2.2.3. Identification du produit P2

Le produit **P2** dont la composition élémentaire neutre est de $C_{13}H_{15}N_5O_7S$ ($M = 385$), présente un temps de rétention de 8,4 minutes. Le spectre d'absorption présente un maximum à 236 nm. Par comparaison avec **P5**, une différence de 18 unités de masse est constatée ce qui permet de proposer une addition d'une molécule d'eau probablement par un processus d'hydrolyse. Cet aspect est confirmé par l'addition de deux atomes d'hydrogène et un atome oxygène à la composition élémentaire de **P5**. L'analyse fine des processus de fragmentations MS^2 nous permettra ainsi de localiser le site d'hydrolyse.

Le spectre de masse MS² de **P2** en mode ESI⁻ est représenté sur la figure 3.53. Il montre la présence de plusieurs fragments dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3.20. La présence des fragments $m/z = 214$ (**1i**) et 182 (**1j**), obtenus pour [MTSM-H]⁻ montre que la partie benzènesulfonamide n'est pas impliquée dans le processus d'hydrolyse. Celle-ci, implique nécessairement le squelette triazinique, comme le démontre clairement l'absence des fragments $m/z = 139$ (**1k**) caractéristique de cette partie de la molécule. Il est très important de noter que la présence de nouveaux ions à $m/z = 299$, 257, 143, 126, 101 et 84 permet d'associer la réaction d'hydrolyse à une ouverture du noyau triazinique.

La structure suivante peut être ainsi proposée pour le produit **P2** :

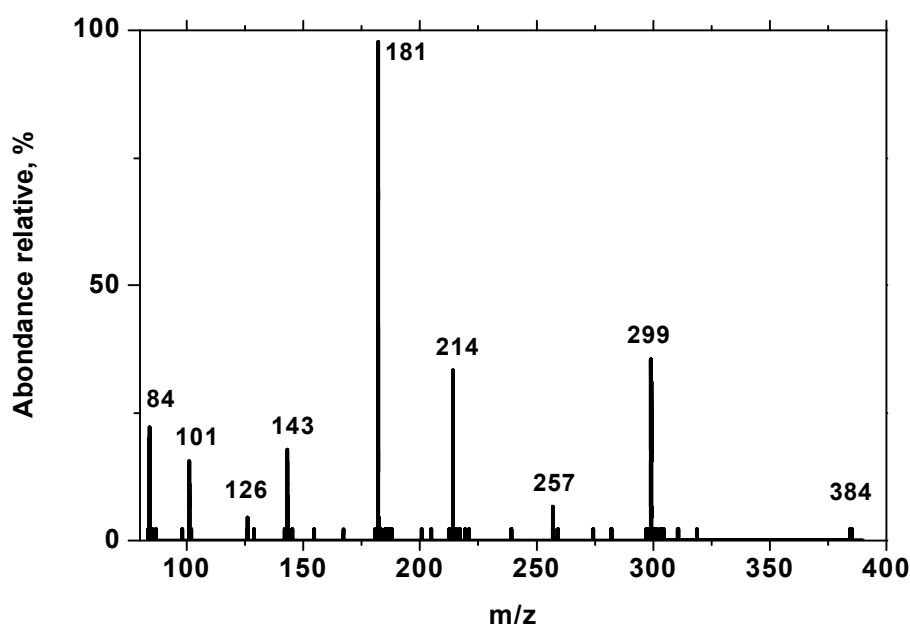
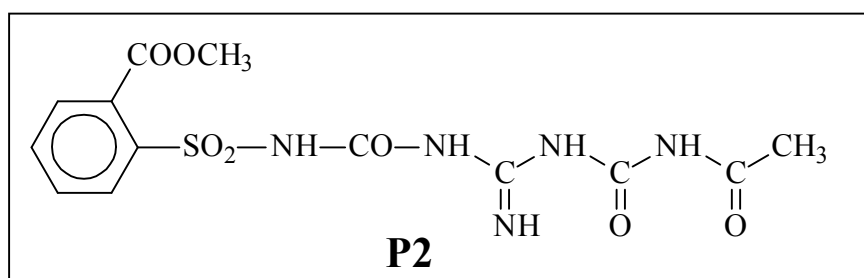


Figure 3.53 : Spectres MS² en mode ESI⁻ du produit **P2** obtenu en utilisant une énergie de collision de 20 eV.

	m/z	Principaux ions	Masse exacte	Masse calculée	Composition élémentaire	Erreur ppm
ESI-	384	299	299,0431	299,0450	$C_{10}H_{11}N_4O_5S^-$	-6,4
		257	257,0260	257,0232	$C_9H_9N_2O_5S^-$	+10,9
		214	214,0175	214,0174	$C_8H_8NO_4S^-$	+0,5
		182	181,9940	181,9912	$C_7H_4NO_3S^-$	+9,3
		143	143,0556	143,0569	$C_4H_7N_4O_2^-$	-9,1
		126	126,0295	126,0304	$C_4H_4N_3O_2^-$	-7,1
		101	101,0339	101,0351	$C_3H_5N_2O_2^-$	-11,9
		84	84,0212	84,0198	$C_2H_2N_3O^-$	+16,9

Tableau 3.20 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI-/MS² du composé P2 sous énergie de collision de 20 eV.

Les fragments $m/z = 299, 257, 143$ et 101 peuvent être considérés comme le résultat de la déprotonation des différentes fonctions NH suivie de la coupure hétérolytique des liaisons NH-CO adjacentes selon le mécanisme proposé sur le schéma 3.9.

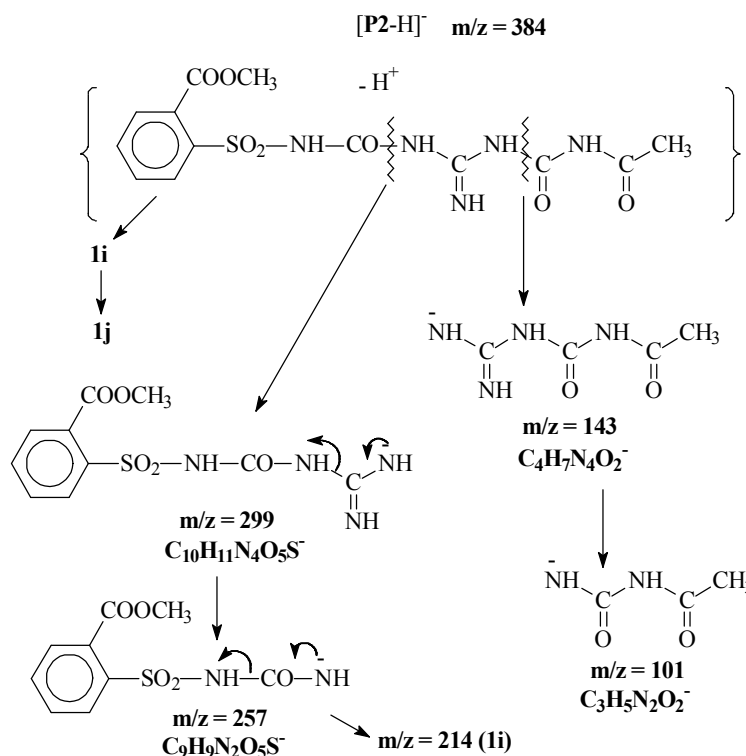


Schéma 3.9: Processus de formation des fragments $m/z = 299$, 257 , 143 , 101 en mode ESI- et à partir de $[P2-H]^-$ sous une énergie de collision de 20 eV.

En ce qui concerne les ions $m/z = 126$ et 84 , ils sont issus de la fragmentation secondaire de l'ion $m/z = 143$, représentant, comme démontré ci-dessous, le cycle triazine ouvert. Des processus issus d'un transfert d'atome d'hydrogène intra-moléculaire suivi de la perte d'ammoniac ou d'acétamide conduisent respectivement à la formation des $m/z=126$ et $m/z=84$. Ces derniers sont stabilisés par un effet mésomère (schéma 3.10).

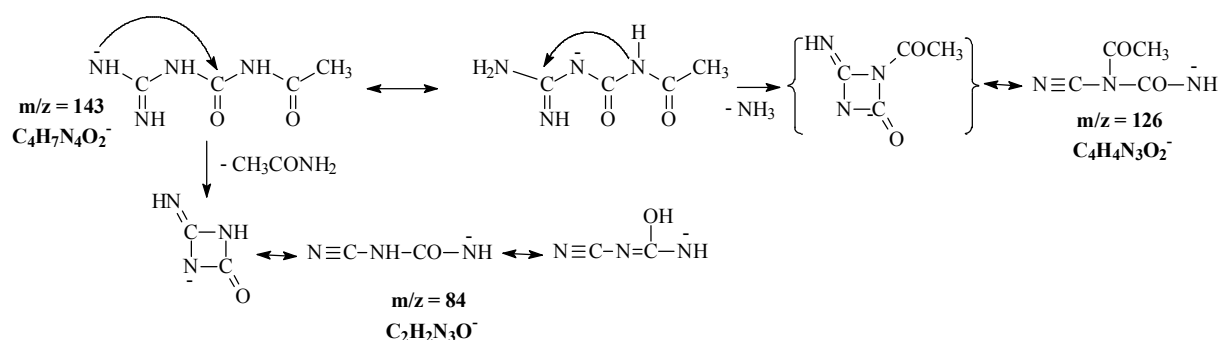
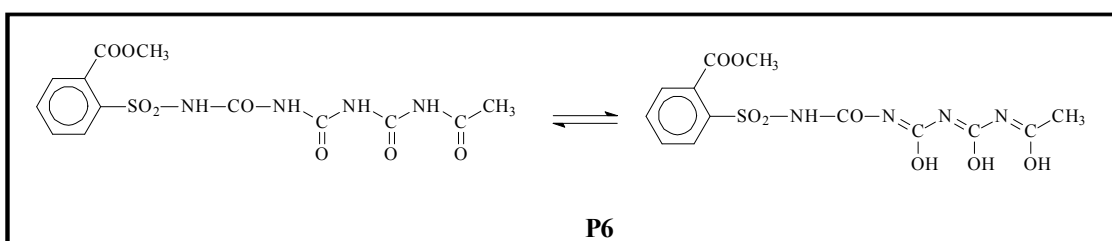


Schéma 3.10: Processus de formation des fragments $m/z = 126$, 84 en mode ESI- et à partir de l'ion $m/z = 143$ sous une énergie de collision de 20 eV.

2.2.4. Identification du produit P6

Le composé **P6** dont la composition élémentaire neutre est $C_{13}H_{12}N_4O_8S$ ($M = 386$), présente un temps de rétention de 11,1 minutes. Son spectre d'absorption montre deux bandes bien distinctes à 274 et 234 nm. La comparaison de sa composition élémentaire avec celle de **P2** suppose le remplacement d'un motif NH par un atome d'oxygène induisant ainsi une différence d'une unité de masse. Le remplacement du groupe imine pendant, $=NH$, semble donc être une voie tout à fait envisageable. Nous pouvons ainsi proposer la structure ci-dessous pour **P6**. Celle-ci présente, bien évidemment, différentes formes mésomères à cause des différentes structures céto-énols envisageables et qui confère une grande stabilité à la molécule.



Les spectres de masse MS^2 de **P6**, présentés sur la figure 3.54, sont riches en informations puisque les deux modes d'ionisation permettent une fragmentation efficace. Les caractéristiques des différents ions sont répertoriées dans le tableau 3.21.

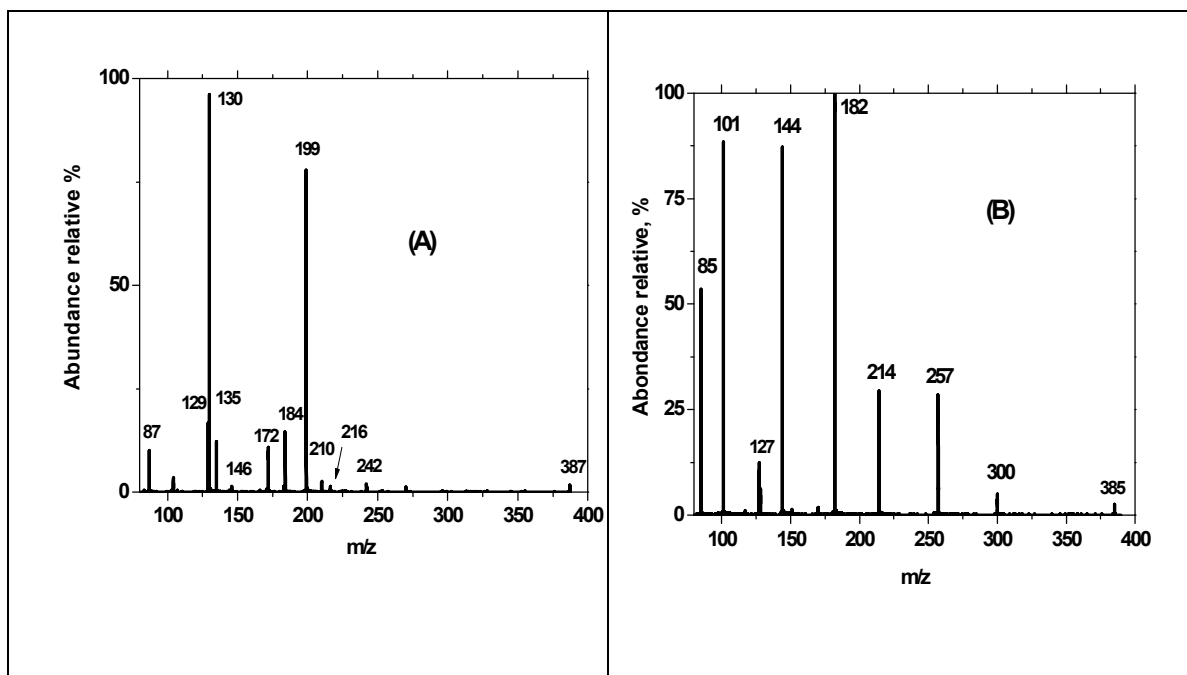


Figure 3.54: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/ MS^2 de $[P6+H]^+$ (A) and $[P6-H]^-$ (B) obtenus avec une énergie de collision de 20 eV.

	Ion parent <i>m/z</i>	Principaux ions	Masse exacte	Composition élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)
ESI+	387	242	242.0133	242.0123	C ₉ H ₈ NO ₅ S ⁺	+4.1
		216	216.0321	216.0331	C ₈ H ₁₀ NO ₄ S ⁺	-4.6
		210	209.9865	209.9861	C ₈ H ₄ NO ₄ S ⁺	+1.9
		199	199.0055	199.0065	C ₈ H ₇ O ₄ S ⁺	-5.0
		184	184.0076	184.0068	C ₇ H ₆ NO ₃ S ⁺	+4.3
		172	172.0368	172.0358	C ₅ H ₆ N ₃ O ₄ ⁺	+5.8
		146	146.0581	146.0566	C ₄ H ₈ N ₃ O ₃ ⁺	+10.3
		135	135.0457	135.0446	C ₈ H ₇ O ₂ ⁺	+8.1
		130	130.0253	130.0253	C ₃ H ₄ N ₃ O ₃ ⁺	0.0
		129	129.0300	129.0300	C ₄ H ₅ N ₂ O ₃ ⁺	0.0
		87	87.0205	87.0195	C ₂ H ₃ N ₂ O ₂ ⁺	11.5
ESI-	385	300	300.0275	300.0290	C ₁₀ H ₁₀ N ₃ O ₆ S ⁻	-5.0
		257	257.0212	257.0232	C ₉ H ₉ N ₂ O ₅ S ⁻	-7.8
		214	214.0184	214.0174	C ₈ H ₈ NO ₄ S ⁻	+4.7
		182	181.9930	181.9912	C ₇ H ₄ NO ₃ S ⁻	+9.9
		144	144.0399	144.0409	C ₄ H ₆ N ₃ O ₃ ⁻	-6.9
		127	127.0129	127.0144	C ₄ H ₃ N ₂ O ₃ ⁻	-11.8
		128	128.0105	128.0096	C ₃ H ₂ N ₃ O ₃ ⁻	+7.0
		101	101.0339	101.0351	C ₃ H ₅ N ₂ O ₂ ⁻	-11.9
		85	85.0026	85.0038	C ₂ HN ₂ O ₂ ⁻	-14.1

Tableau 3.21: Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS² en mode ESI+ et ESI- du composé P6 sous énergie de collision de 20 eV.

La présence des ions déjà identifiés pour le **MTSM** et qui sont caractéristiques de la structure benzènesulfonamide met en évidence que la modification de la structure est localisée sur la chaîne latérale de **P2**.

En ce qui concerne le mode ESI-, la similitude des structures chimiques des produits **P6** et **P2** (une différence d'une unité de masse), nous permet de proposer pour les deux composés le même processus de fragmentation. Il explique ainsi la formation des ions $m/z = 300, 257, 144$ et 101 . Sachant que les fragments $m/z = 257, 101$ sont identiques à ceux trouvés pour **P2**, le site de la substitution de NH par l'atome d'oxygène est ainsi parfaitement identifié.

Les ions supplémentaires $m/z = 127, 128$ et 85 sont obtenus à partir de la fragmentation secondaire de l'ion $m/z = 144$. En effet, le fragment $m/z = 128$ est généré par un processus de cyclisation conduisant à la formation de la forme déprotonée de l'acide cyanurique par élimination de méthane (schéma 3.11).

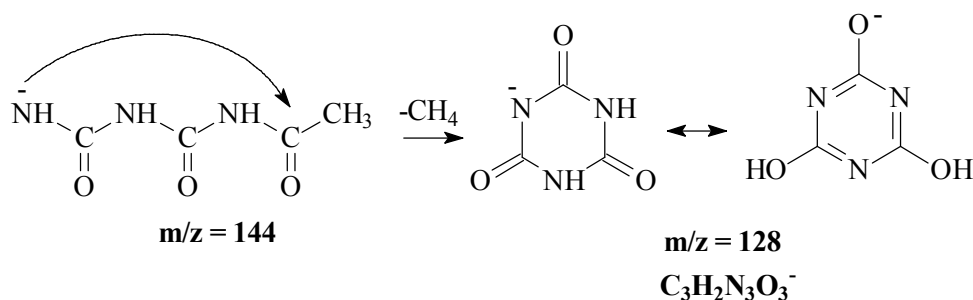


Schéma 3.11 : Processus de formation du fragment $m/z = 128$ en mode ESI- et à partir de l'ion $m/z = 144$ sous une énergie de collision de 20 eV.

Le même type de réaction de cyclisation avec la perte d'ammoniac et d'acétamide permet d'expliquer la formation des ions $m/z = 127$ et 85 (schéma 3.12).

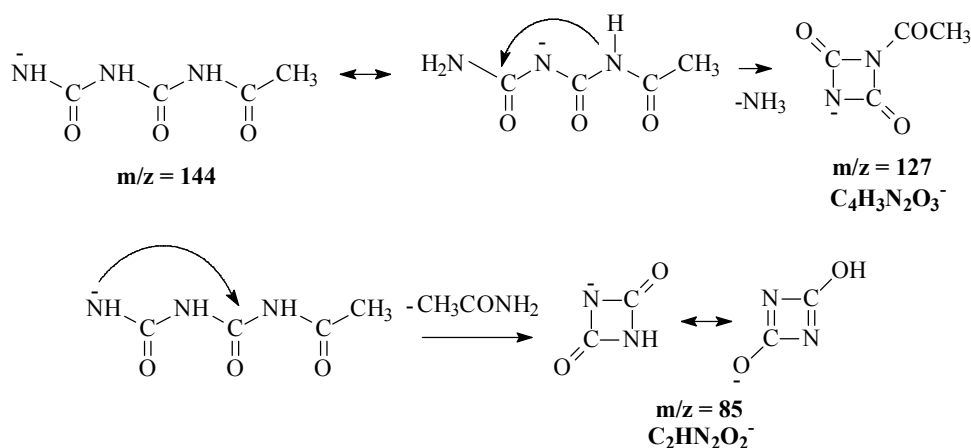


Schéma 3.12 : Processus de formation des fragments $m/z = 127$ et 85 en mode ESI- et à partir de l'ion $m/z = 144$ sous une énergie de collision de 20 eV.

2.2.5. Identification du produit P3

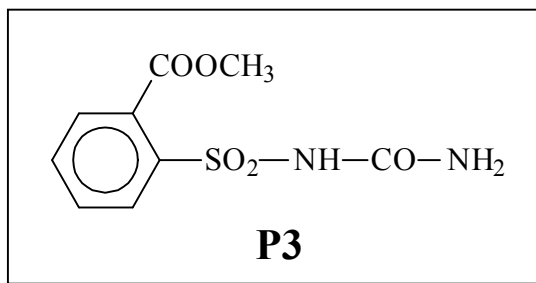
Le composé **P3** présente un temps de rétention d'environ 8,9 minutes et une composition élémentaire neutre de $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Sous une énergie de collision de 20 eV, la fragmentation de P3 s'est avérée plus difficile à déterminer. Un nombre restreint de fragments apparait sur le spectre MS² en ESI+ et en ESI- (Tableau 3.22).

	m/z	Principaux Ions	Masse exacte	Masse calculée	Composition élémentaire	Erreur ppm
ESI+	259	216	216.0312	216.0331	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S}^+$	-8.8
		199	199.0060	199.0065	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{S}^+$	-2.5
		184	184.0085	184.0068	$\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}^+$	+9.2
ESI-	257	182	181.9932	181.9912	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{S}^-$	+11.0

Tableau 3.22 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS² en mode ESI+ et ESI- du composé P3 sous énergie de collision de 20 eV.

Tous les ions caractéristiques de la partie benzènesulfonamide sont conservés dans les deux modes d'ionisation ESI+ et ESI- : **1b** ($m/z = 216$), **1d** ($m/z = 199$), **1e** ($m/z = 184$), **1j** ($m/z = 182$). Aucun autre fragment n'est observé indiquant que le composé **P3** ne

contient pas le squelette triazinique. En tenant compte de ces résultats et de la composition élémentaire déduite des analyses LC/MS, nous pouvons proposer pour le produit **P3** la structure suivante :



Son processus de fragmentation est identique à celui proposé pour le composé de départ **MTSM** (schéma 3.13) :

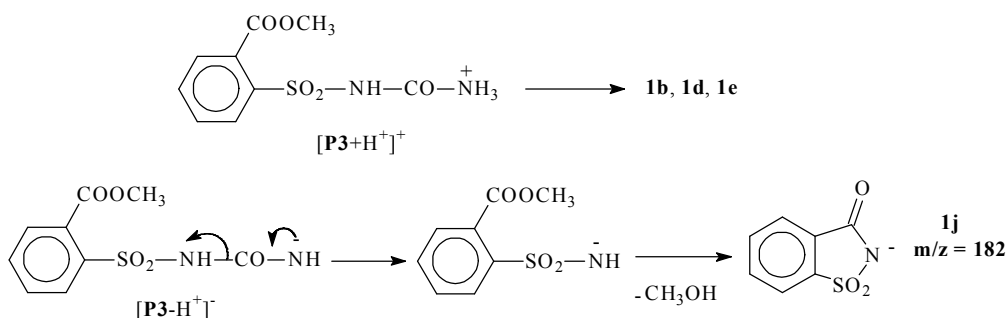


Schéma 3.13: Processus de fragmentation du composé P3 en modes ESI+ et ESI- sous une énergie de collision de 20 eV.

2.2.6. Autres photoproduits : composés hydroxylés

A ce stade de notre étude analytique et sachant que la dégradation du **MTSM** est essentiellement due à la production de radicaux hydroxyles, nous sommes étonnés de la non détection, dans nos conditions expérimentales, de produits d'hydroxylation au niveau du noyau aromatique. Ce type de produits est largement reporté dans la littérature [54, 143] lorsque le radical hydroxyle est l'espèce réactive. A l'aide du logiciel Masslynx, nous avons effectué une recherche spécifique des produits hydroxylés et ceci à la fois en mode ESI+ et ESI-. Les masses recherchées sont ainsi respectivement de $m/z = 398$ et $m/z = 396$. Comme le montre la figure 3.55, la recherche sélective de ces masses montre que trois produits sont présents avec des temps de rétention voisins : 11,0 ; 11,3 et 11,6 minutes. Ces composés hydroxylés sont donc bien présents. Dans nos conditions

expérimentales, ils présentent des temps de rétention entre celui du produit **P6** et celui du composé de départ **MTSM**. Ils représentent trois isomères correspondant aux hydroxylations des différentes positions libres du noyau aromatique.

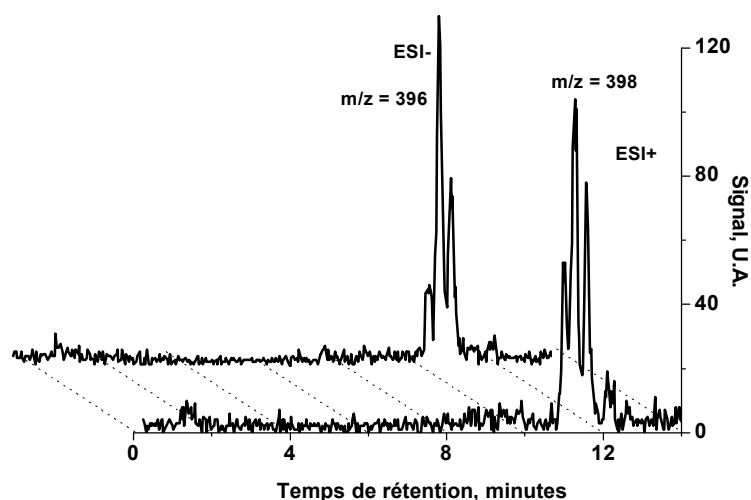
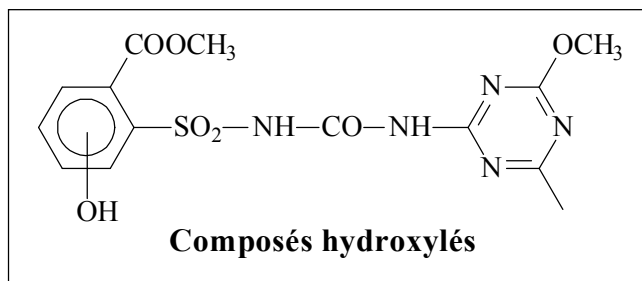


Figure 3.55 : Détections sélectives des masses $m/z = 398$ en ESI+ et $m/z = 396$ en ESI-.

Afin d'identifier de manière formelle ces composés hydroxylés, nous avons adopté la même démarche que précédemment en utilisant les données des analyses LC/MS et LC/ESI/MS². En effet, malgré la proximité des autres produits, la fonction filtre du quadrupole permet de sélectionner uniquement la masse $m/z = 398$ (en ESI+) et $m/z = 396$ (en ESI-) pour effectuer leur fragmentation dans la cellule de collision. Ainsi un spectre LC/MS² peut être aisément obtenu et bien sûr étudié. Les principales données sont présentées dans le tableau 3.23.

	Temps de rétention, minutes	Données LC/MS	Principaux ions
ESI+ Composition élémentaire : $C_{14}H_{16}N_5O_7S^+$ $M_{calculée} = 398.0770$	11,0	$M_{exacte} = 398,0651$ Erreur = -29,9 ppm	226 215 167 151 141
	11,3	$M_{exacte} = 398,0778$ Erreur = +2,0 ppm	215 167 151 141
	11,6	$M_{exacte} = 398,0730$ Erreur = -10,0 ppm	215 167 141
	11,0	$M_{exacte} = 396,0618$ Erreur = +1,0 ppm	
	11,3	$M_{exacte} = 396,0575$ Erreur = -9,8 ppm	
	11,6	$M_{exacte} = 396,0696$ Erreur = +20,7	
ESI- Composition élémentaire : $C_{14}H_{14}N_5O_7S^-$ $M_{calculée} = 396.0614$			

Tableau 3.23 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des isomères hydroxylés au niveau du noyau aromatique en LC/ESI/MS en mode ESI+ et ESI- ainsi que les fragments majoritaires obtenus en LC/ESI/MS² sous énergie de collision de 20 eV.

La composition élémentaire des trois isomères neutres correspond à $C_{14}H_{15}N_5O_7S$. Celle-ci montre, par comparaison avec la composition élémentaire du composé de départ, la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement hydroxyle. De plus, l'analyse du spectre de masse LC/ESI+/MS² (figure 3.56) montre la présence des fragments caractéristiques du squelette triazinique déjà identifié dans le cas du **MTSM** : $m/z = 167$ (**1f**); 141 (**1g**) démontrant ainsi que cette partie de la molécule n'a subi aucune modification. Par contre les fragments caractéristiques de la partie benzènesulfonamide voient leur masse augmenter de 16 unités confirmant la substitution au niveau du noyau aromatique d'un atome d'hydrogène par un groupe OH. Ainsi, le fragment $m/z = 210$ (**1c**) est converti en 226, l'ion 199 (**1d**) est converti en 215 et le fragment 135 (**1h**) est converti en 151. Le processus de fragmentation, similaire à celui proposé pour **MTSM**, est présenté sur le schéma 3.14.

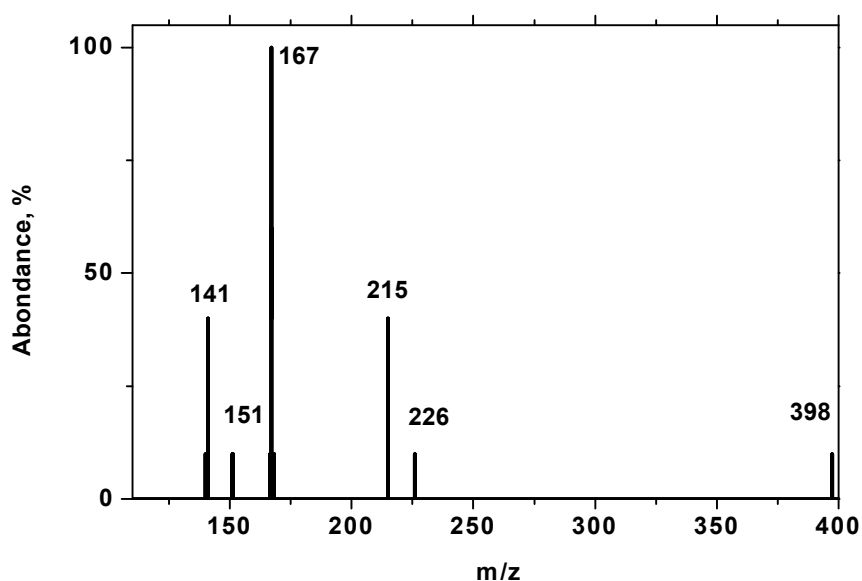


Figure 3.56 : Spectre de masse LC/ESI+/MS² des composés hydroxylés sur le noyau aromatique obtenu pour une énergie de collision de 20 eV.

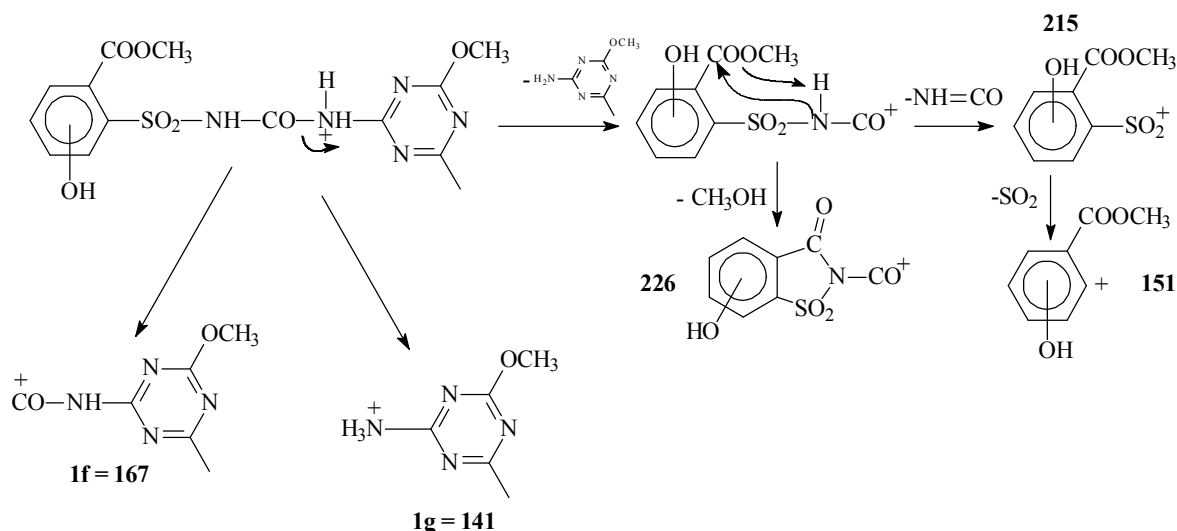


Schéma 3.14 : Processus de fragmentation des composés hydroxylés sur le noyau aromatique obtenu pour une énergie de collision de 20 eV.

En conclusion, la transformation du metsulfuron méthyle sous excitation du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à 365 nm ou sous excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm conduit à la formation de plusieurs produits dont l'élucidation formelle a pu être effectuée soit par utilisation de standard lorsque les composés sont commerciaux soit par une analyse très fine des spectres de masse LC/ESI/MS ou LC/MS². Ils sont tous issus de l'attaque primaire du radical hydroxyle. Les structures des différents photoproduits sont regroupées sur le schéma (3.15) suivant :

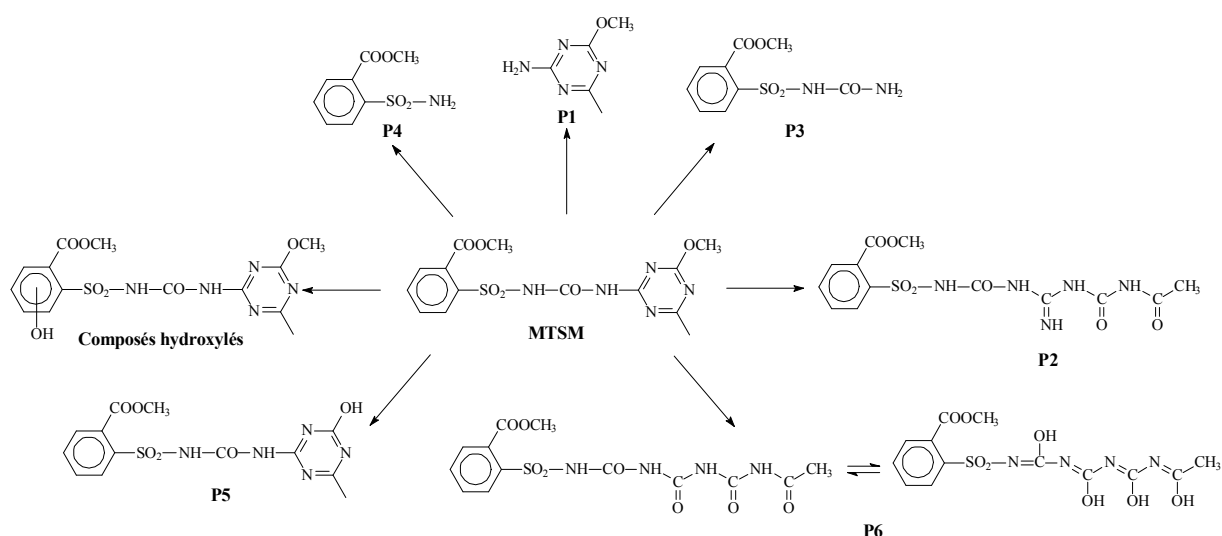


Schéma 3.15 : Récapitulatif des structures chimiques des produits formés lors de l'irradiation du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à 365 nm ou sous excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm en présence du metsulfuron methyl.

Il est très important de noter que ces mêmes composés sont également formés lors de l'irradiation en Suntest.

L'évolution de la quantité des produits formés a été étudiée en fonction du temps d'irradiation. Les composés **P₁**, **P₃**, **P₄**, **P₅** et **hydroxylés** sont incontestablement des produits primaires. Ils ont observés dès les premiers instants de l'irradiation. La formation des produits **P₂** et **P₆** sont par contre secondaires. Dans nos conditions expérimentales, la concentration maximale est atteinte après environ 12 minutes d'irradiation (figure 3.57).

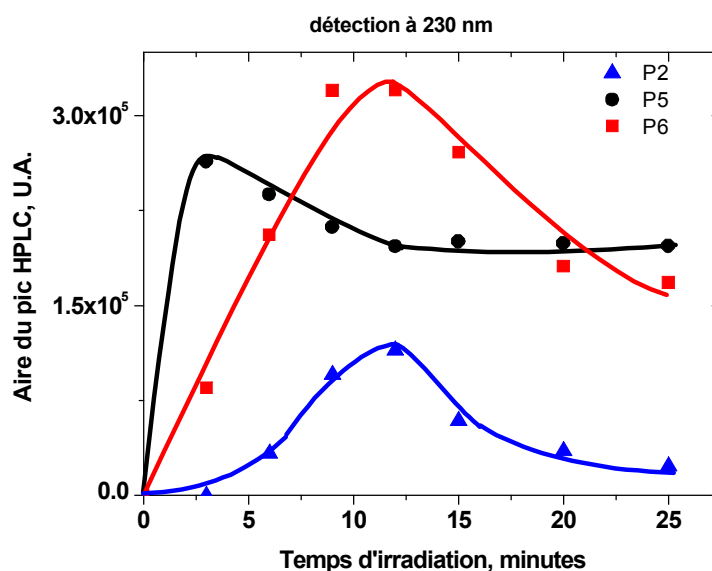


Figure 3.57 : Evolution de la concentration des produits **P₂**, **P₅** et **P₆** en fonction du temps d'irradiation. $[\text{Fe}(\text{III})] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{MTSM}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, milieu aéré, excitation à 365 nm, pH= 3,5.

Les profils cinétiques obtenus tendent à indiquer que le produit **P₅** est le composé précurseur des produits **P₂** et **P₆**. Comme indiqué précédemment, le composé **P₂** semble être le résultat de l'hydrolyse de **P₅** et le composé **P₆** celui de l'hydrolyse de **P₂**. A ce stade de l'étude, il nous a semblé très important d'étudier l'effet du pH sur la formation de ces composés. En effet, les réactions d'hydrolyse sont généralement des réactions qui

se produisent en milieu acide ou alcalin. L'évolution de la concentration de **P₆** en fonction du temps d'irradiation et en fonction du pH est représentée sur la figure 3.58. Elle montre que la formation de **P₆** est nettement favorisée en milieu acide. La réaction d'hydrolyse permettant la formation de **P₂** et de **P₆** se produit donc principalement en milieu acide.

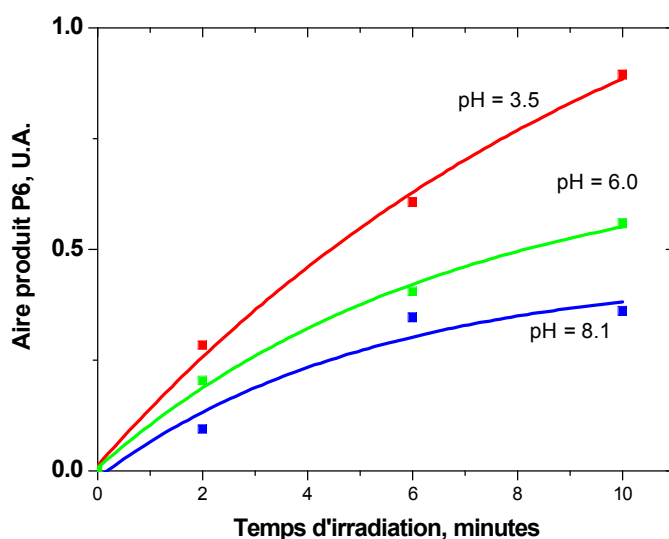
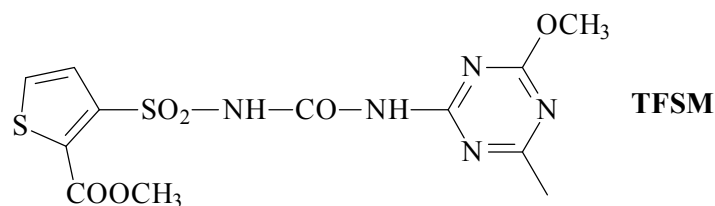


Figure 3.58 : Evolution de la concentration du produit **P₆** en fonction du pH. $[\text{Fe(III)}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{MTSM}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, milieu aéré, excitation à 365 nm.

2.3. Cas des autres sulfonylurées

L'étude analytique entreprise sur les deux autres sulfonylurées : thifensulfuron méthyle (**TFSM**) et le cinosulfuron (**CNS**) nous conduisent à la formation de produits similaires. Etant donnée la similitude des structures de **CNS** et de **MTSM**, nous allons donner ici les principaux résultats obtenus pour **TFSM** qui présente une structure légèrement différente : absence du cycle aromatique et présence de deux atomes de soufre.



L'irradiation à 365 nm d'un mélange aéré de $[\text{FeOH}]^{2+}$, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et Thifensulfuron méthyle (**TFMS**), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 3,5 conduit à la formation de plusieurs photoproduits, dont les temps de rétention sont inférieurs à celui du composé de départ comme indiqué sur le chromatogramme LC/ESI/MS en mode négatif est représenté sur la figure 3.59. Nous allons nous intéresser principalement à trois

photoproduits dont les temps de rétention sont : 8,2 ; 9,3 et 10,8 minutes. Ils correspondent respectivement aux ions à $m/z = 390$; 372 et 391.

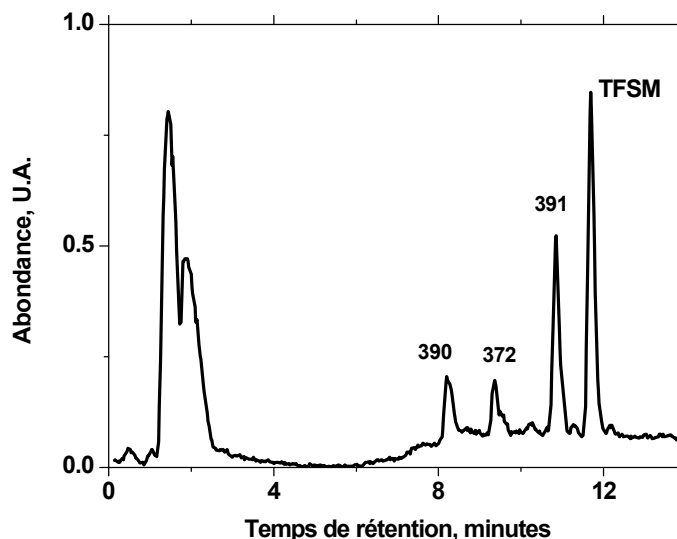


Figure 3.59 : Chromatogramme LC/ESI/MS en mode négatif d'un mélange $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et Thifensulfuron methyl (TFSM), $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 3,5 irradié à 365 nm.

Le tableau 3.24 présente la masse exacte, la composition élémentaire et la masse calculée des trois composés. Il montre sans ambiguïté une similitude avec les résultats obtenus avec le **MTSM**, à savoir un processus de déméthylation au niveau du groupement méthoxy permettant la formation du composé de $m/z = 372$ et un processus d'ouverture du cycle triazinique conduisant à la formation des deux composés de $m/z = 390$ et 391. Il est à noter que tous les produits cités ci-dessus, contiennent deux atomes de soufre comme l'atteste le rapport $[\text{M-H}+2]^- / [\text{M-H}]^-$ qui est égal à environ 12%.

	Temps de rétention min	m/z	Masse exacte	Composition, élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)	Rapport $[M-H+2]^-/[M-H]^-$ %
ESI-	$t_{\text{TFSM}}=11,7$	386	386,0253	$C_{12}H_{12}N_5O_6S_2$	386,0229	+6,2	12,1
	10,8	391	391,0250	$C_{11}H_{13}N_5O_7S_2$	391,0256	-1,5	11,7
	9,4	372	372,0070	$C_{11}H_{10}N_5O_6S_2$	372,0073	-0,8	12,7
	8,2	390	390,0177	$C_{11}H_{12}N_5O_7S_2$	390,0178	-0,3	12,2

Tableau 3.24 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire de TFSM et des photoproduits $m/z = 391, 372, 390$ obtenues par analyse LC/MS en mode ESI-. Le rapport $[M-H+2]^-/[M-H]^-$ a été déterminé pour démontrer la présence ou non de l'atome soufre dans la structure chimique (l'abondance relative pour ^{34}S est de 4,44%).

La confirmation des structures de ces trois produits est obtenue grâce à l'analyse des spectres LC/ESI-/MS² avec une démarche identique à celle adoptée précédemment. Le détail est donné ci-dessous et il est en parfait accord avec l'ouverture du squelette triazine.

- Le spectre LC/MS² du TFSM est présenté sur la figure 3.60. Il montre la formation des fragments $m/z = 246, 220, 188, 139$ et 82. Leur formation est présentée sur le schéma 3.16 (Un schéma identique à celui présenté pour le MTSM).

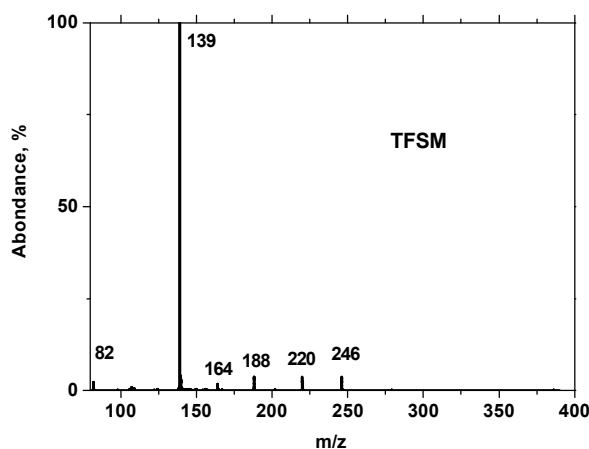


Figure 3.60: Spectre LC/MS² du TFSM en mode ESI- avec une énergie de collision de 20 eV.

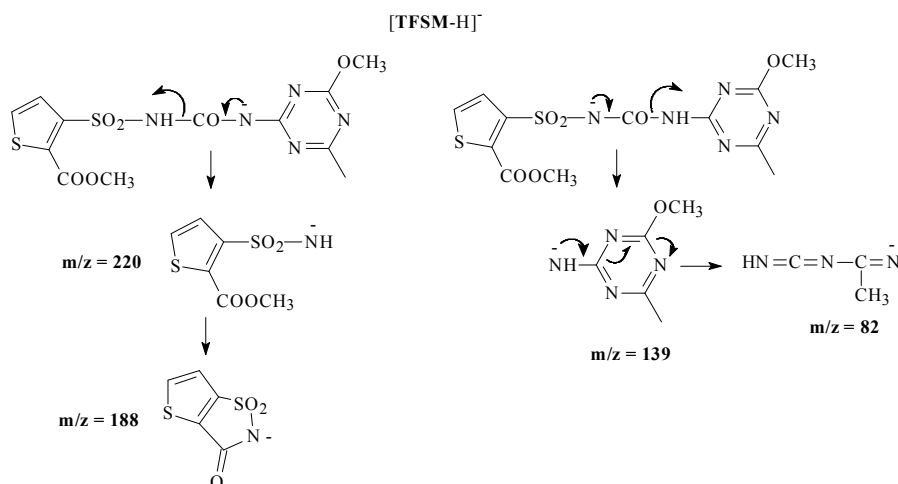


Schéma 3.16 : Formation des ions fragments issus de [TFSM-H]⁻ à 20 eV.

- Le spectre LC/MS² du composé $m/z = 372$ est présenté sur la figure 3.61. Il montre la formation d'un fragment intense à $m/z = 125$ dont la formation est présentée sur le schéma 3.17.

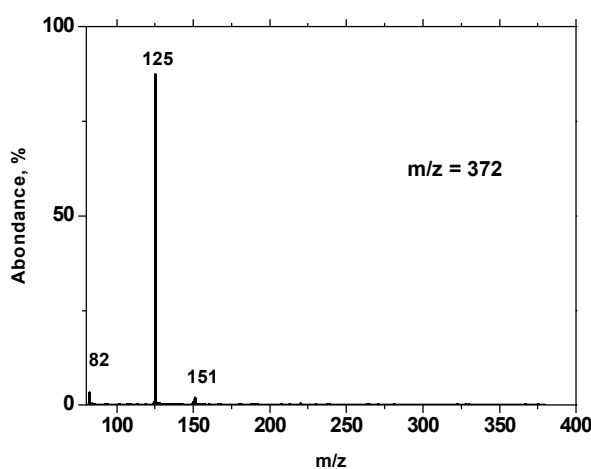


Figure 3.61 : Spectre LC/MS² du composé $m/z = 372$ en mode ESI⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.

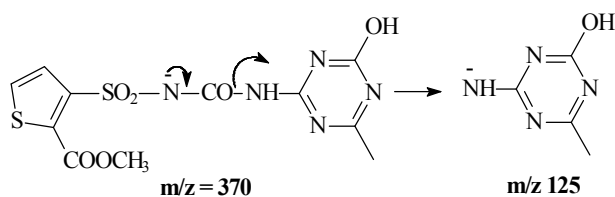


Schéma 3.17 : Formation de l'ion fragment $m/z = 125$.

• Le spectre LC/MS² du composé $m/z = 390$ est présenté sur la figure 3.62. Il montre la formation de plusieurs fragments dont le mécanisme de formation est présenté sur le schéma 3.18.

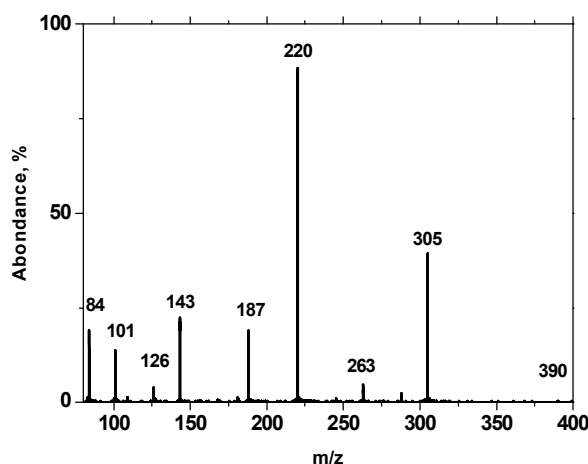


Figure 3.62: Spectre LC/MS² du composé $m/z = 390$ en mode ESI⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.

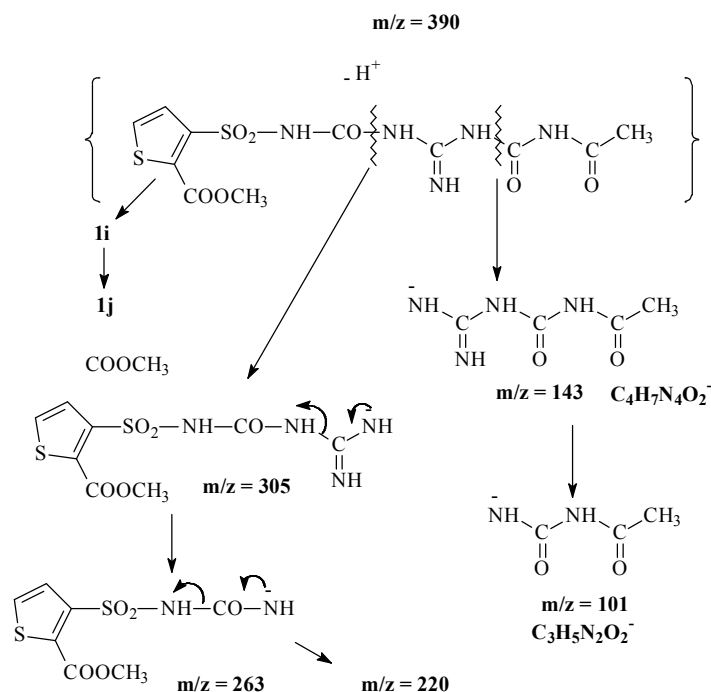


Schéma 3.18 : Formation des fragments issus du composé $m/z = 390$.

• Le spectre LC/MS² du composé $m/z = 391$ est présenté sur la figure 3.63. Il montre la formation de plusieurs fragments dont le mécanisme de formation est présenté sur le schéma 3.19.

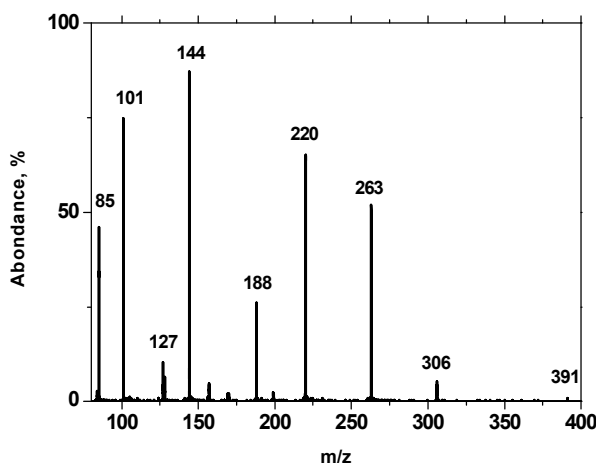


Figure 3.63 : Spectre LC/MS² du composé $m/z = 391$ en mode ESI⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.

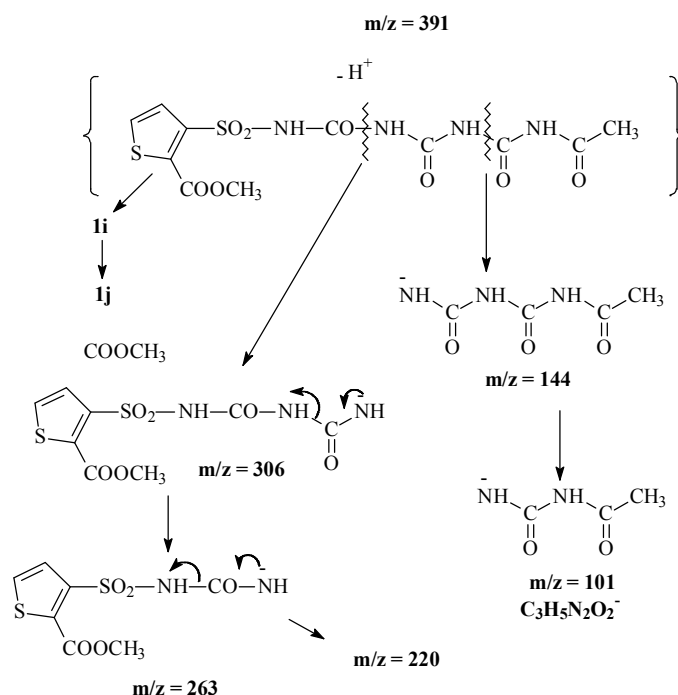


Schéma 3.19 : Formation des fragments issus du composé $m/z = 391$.

3. Toxicité des photoproduits et devenir dans l'environnement

L'étude de l'évolution de la toxicité a été réalisée au Laboratoire de Chimie de l'Environnement de l'Université Nova Gorica (Slovénie).

La phototransformation de pesticides, sous excitation lumineuse du complexe aqueux de fer(III), en solution aqueuse conduit à la formation de photoproduits qui peuvent s'accumuler conduisant à une éventuelle variation de la toxicité dans le milieu. L'évolution de la toxicité des solutions en fonction du temps d'irradiation a été suivie par l'inhibition de la luminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* [151]. Ce suivi a été réalisé lors de l'irradiation de mélanges $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /sulfonylurée ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu aéré à pH = 3,5 et sous excitation à 365 nm. La procédure complète est décrite dans la partie expérimentale.

Les cinétiques correspondant à l'extinction de la luminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* sont représentées sur la figure 3.64. Elles donnent des évolutions différentes en fonction du composé étudié. Dans le cas du thifensulfuron methyl, une légère diminution de la toxicité est observée alors qu'une augmentation très significative est observée pour le metsulfuron méthyle. Celle-ci atteint un maximum après 8 minutes d'irradiation. Dans le cas du cinosulfuron, une légère diminution de la toxicité est observée suivie d'une augmentation puis d'une diminution due à la disparition de produits secondaire, toxiques.

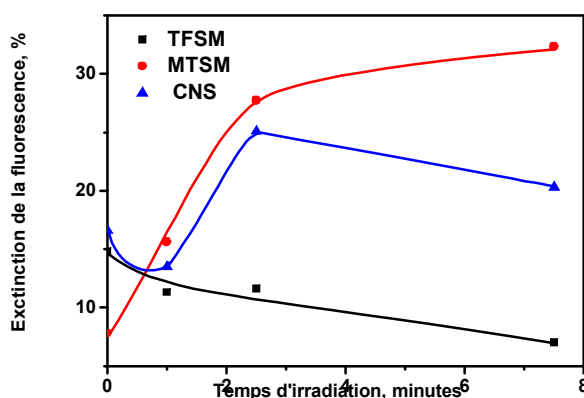
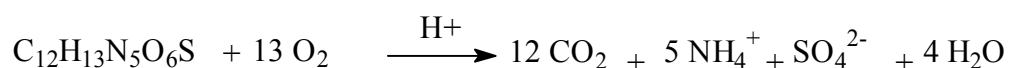


Figure 3.64 : Evolution de la toxicité en fonction du temps d'irradiation mélanges $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /sulfonylurée ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu aéré à pH = 3,5 et sous excitation à 365 nm (une seule lampe).

4. Minéralisation du thifensulfuron méthyle par irradiation Fe(III)/H₂O₂

Dans le but de montrer que le système photocatalytique Fe^{III}/Fe^{II} peut être un excellent système de décontamination nous avons suivi la minéralisation des solutions en fonction du temps d'irradiation. Des mélanges **Fe(OH)²⁺**/sulfonylurée et **Fe(OH)²⁺**/sulfonylurée/H₂O₂ ont été irradiés à 365 nm. Nous avons suivi la dégradation du pesticide mais également la minéralisation de la solution. Cette dernière, représentée par la réaction ci-dessous pour le metsulfuron méthyle à titre d'exemple, peut être obtenue en analysant la quantité de carbone organique total, la quantité de dioxyde de carbone et/ou les ions inorganiques formés.



Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour le dosage du carbone organique total (COT) qui est moins contraignant. L'évolution du COT est représentée sur la figure 3.65 sous irradiation à 365 nm en milieu aéré et à pH = 3,5, pour trois solutions différentes :

- **Solution I :** fer^{III}/thifensulfuron méthyle, (3,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹/5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹). Elle est choisie pour démontrer l'efficacité du système pour des concentrations relativement élevées de fer^{III}.
- **Solution II :** fer^{III}/thifensulfuron méthyle, (5,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹/5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹). Elle est choisie pour démontrer l'efficacité du système pour des concentrations très faibles de fer(III).
- **Solution III :** fer^{III}/thifensulfuron méthyle /H₂O₂ (5,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹/5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹/1,0x10⁻³ mol L⁻¹). Elle est choisie pour mettre en évidence l'apport du peroxyde d'hydrogène dans le système photocatalytique.

La minéralisation de la solution de thifensulfuron méthyle à la concentration de 5,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ est observée pour les trois solutions étudiées mais avec des vitesses différentes.

L'ordre obtenu est **Solution III > Solution II > Solution I** en accord avec l'augmentation de l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation (365 nm) et avec la conversion rapide du Fe^{II} en Fe^{III} en présence de peroxyde d'hydrogène. Il est très important de noter que la minéralisation est également obtenue pour une solution très

diluée en fer^{III} ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) permettant de proposer le système **Fe^{III}/Fe^{II}** comme un bon système de dépollution.

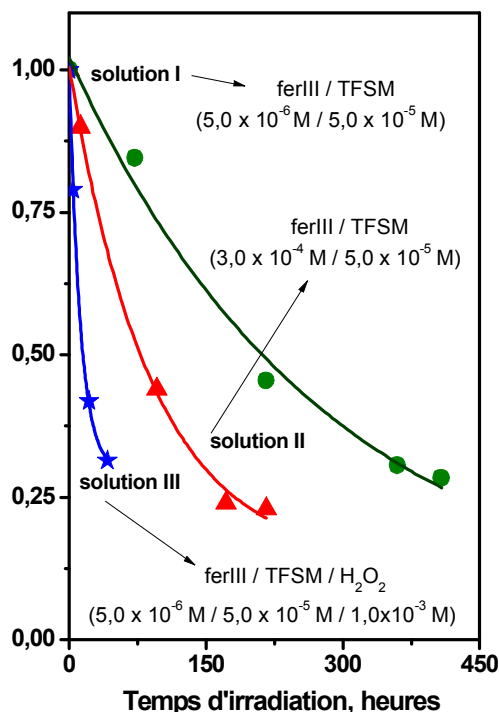


Figure 3.65 : Minéralisation de solutions sulfonylurées sous excitation à 365 nm en milieu aéré et à pH = 3,5. **Solution I:** fer^{III} /thifensulfuron, **Solution II:** fer^{III} /thifensulfuron, **Solution III:** fer^{III} /thifensulfuron/ H_2O_2 (une seule lampe).

5. Discussion et Mécanisme

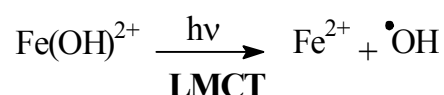
La dégradation photoinduite des pesticides par le complexe aqueux de fer(III), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, est très efficace. Elle permet dans certaines conditions une dégradation totale des polluants. Celle-ci a pu être clairement montrée avec les pesticides de types sulfonylurées étudiées, **MTSM**, **TFSM**, **CNS**.

Cette discussion sera présentée en trois parties. Une première partie sera dédiée au système photoinducteur **Fer(III)/Fe(II)** afin d'élucider son fonctionnement pour la formation des radicaux hydroxyles et ainsi permettre la dégradation totale des composés organiques avec des quantités faibles de Fer(III). Une seconde partie sera réservée à la réactivité des sulfonylurées avec les radicaux hydroxyles. Notre objectif

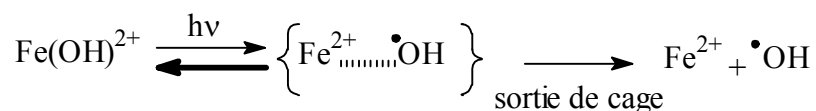
sera de détecter les sites réactifs et de proposer un mécanisme de formation des produits primaires voire secondaires impliqués dans ce type de famille. La troisième partie sera consacrée à l'étude théorique du mécanisme d'ouverture du cycle triazinique qui sera un appui au mécanisme proposé.

1.1. Le Système Fer(II)/Fer(III)

Lors de l'excitation sélective, en milieu acide, du complexe aqueux de fer(III), $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, nous avons clairement montré la formation de radicaux hydroxyles et ainsi de fer(II). Cette formation a été démontrée par photolyse laser par des réactions de piégeage. Cette réactivité qui est largement reportée dans la littérature est due à l'excitation dans la bande à caractère de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) [49, 54, 142].

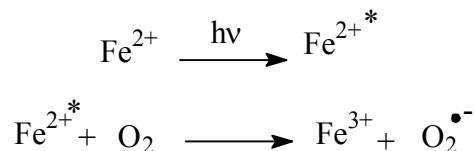


Le rendement quantique de ce processus de transfert de charge induit sous excitation dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Plus la longueur d'onde est faible plus le rendement est élevé (il est d'environ 7 % à 365 nm et de l'ordre de 40 % à 266 nm). Ceci est principalement dû à l'efficacité de sortie de cage par excitation à courte longueur [49, 54].



Lors de l'étude de la dégradation des sulfonylurées induite par excitation de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, la dégradation totale a été obtenue en suivant deux cinétiques différentes. Une première, très rapide est due à l'excitation du précurseur et une seconde qui débute lorsque la concentration du précurseur devient faible voire nulle. L'implication du fer(II) est donc envisageable pour permettre une continuité de la dégradation et ceci par régénération du fer(III) dans le milieu. Cette régénération se produit dans des conditions très particulières. Elle se produit en milieu acide et surtout en présence d'oxygène moléculaire. Cette réactivité très intéressante est essentielle pour faire du système $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, un système photocatalytique. Ce cycle a déjà été proposé dans la littérature en

mettant en jeu l'excitation à $\lambda > 300$ nm du fer(II) et l'oxygène moléculaire permettant un transfert d'électron entre le fer(II) excité et l'oxygène moléculaire pour former l'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et le fer(III) [49, 54].



L'excitation du fer(III) ainsi formé permet la formation des radicaux hydroxyles et ceci de manière continue (schéma 3.20) :

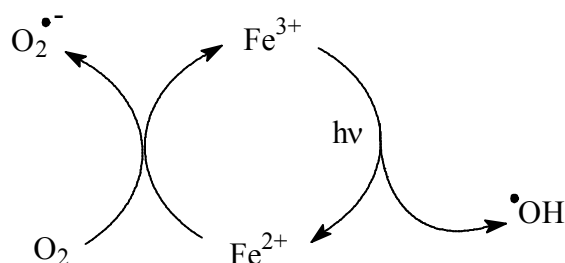
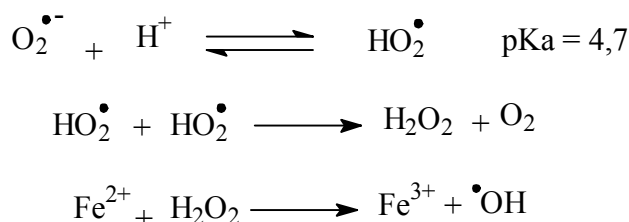


Schéma 3.20 : Système photocatalytique Fe^{II}/Fe^{III} [49, 54].

Il est à noter que le radical superoxyde, dans nos conditions expérimentales, va subir un équilibre de protonation-déprotonation permettant de former le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} . Le pKa étant évalué à 4,7 [152]. Le radical hydroperoxyde est impliqué dans une réaction de dismutation conduisant à la formation de l'eau oxygénée et l'oxygène moléculaire. L'eau oxygénée ainsi produite réagit avec le fer(II) pour produire des radicaux hydroxyles et du fer(III) selon la réaction de Fenton.



La réactivité proposée est basée sur l'excitation, improbable, du fer(II) aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm étant donnée le faible coefficient d'absorption dans ce domaine d'irradiation.

Afin de vérifier le rôle du fer(II), nous avons utilisé comme solutions de départ une solution de Fe(II) pour induire la transformation des pesticides et ceci par excitation sélective à 365 nm et en présence d'oxygène. Dans ces conditions, une transformation du pesticide a été observée mais après une période de latence de plusieurs minutes préalable à une auto-accélération de la dégradation. Il semble donc que le fer(II) associé à l'oxygène moléculaire puisse jouer un rôle important dans la régénération du fer(III). Dans le but d'élucider ce processus de régénération, l'introduction de quantités infimes de fer(III) est adoptée. Dans ces conditions, la période d'induction devient plus courte et la vitesse de dégradation du pesticide augmente. Aucune dégradation n'est observée en absence d'oxygène moléculaire. Nous pouvons ainsi conclure que l'association lumière/fer(II)/O₂ joue un rôle très important dans la régénération du fer(III) et par la suite une formation en continue des radicaux hydroxyles sans que ceci n'implique l'excitation du fer(II) contrairement à ce qui a été proposée [49, 54].

La proposition que nous pouvons avancer correspond à la présence de fer(III) dans la solution initiale. En effet, la préparation d'une solution de fer(II) seul est quasiment impossible. Celle-ci contient toujours du fer(III) à l'état de trace. Ce dernier peut être excité dans le domaine de longueurs d'onde utilisé malgré sa faible concentration. Le Fe(III) excité peut être ainsi impliqué dans un processus de transfert d'énergie permettant la formation la formation du fer(II) excité. Ce dernier, en présence d'oxygène conduit à la formation de l'anion superoxyde et du Fer(III) : la solution devient ainsi de plus en plus riche en Fer(III) permettant de mettre en jeu la réactivité du fer(III) citée précédemment (Schéma 3.21).

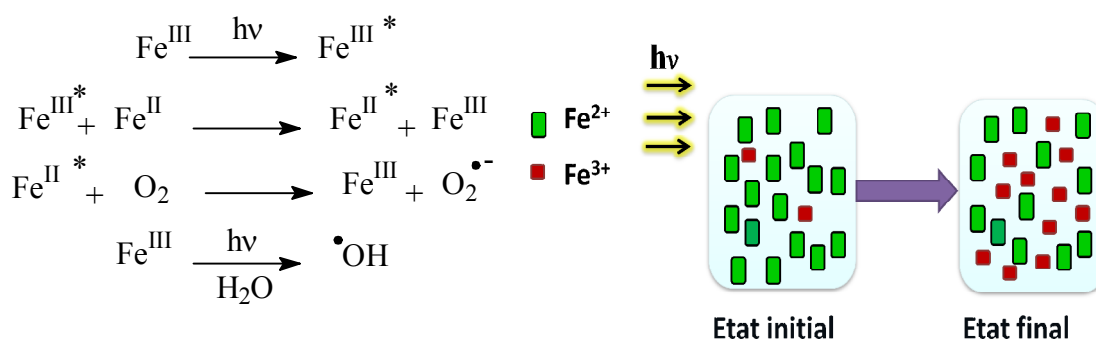


Schéma 3.21 : Enrichissement en Fer(III) sous excitation lumineuse.

Le système $\text{Fe(II)/Fe(III)/O}_2/h\nu$ sera donc présenté comme un système photocatalytique efficace pour la dégradation totale des composés organiques. De plus, la formation en continue, de radicaux hydroxyles va, dans certains cas, permettre la minéralisation de la solution. Le système va donc pouvoir être utilisé comme système de décontamination des eaux.

5.1. Mécanisme de formation des produits issus des sulfonylurées

la phototransformation des sulfonylurées par le radical hydroxyle produit sous excitation à 365 nm de Fe(OH)^{2+} et à 254 nm du peroxyde d'hydrogène, permet la génération de plusieurs photoproduits issus de plusieurs processus différents. Pour les trois sulfonylurées utilisées, nous avons remarqué des comportements similaires vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Nous allons présenter ici les résultats détaillés pour le metsulfuron méthyle et de manière plus succincte pour les deux autres sulfonylurées.

La réactivité du metsulfuron méthyle, **MTSM**, avec le radical hydroxyle conduit à la coupure du pont sulfonylurée. Celle-ci se produit par une attaque au niveau du groupement carbonyl et permet la formation de 2-amino-4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine et le 2-(carbométhoxy) benzène sulfonamide (schéma 3.22).

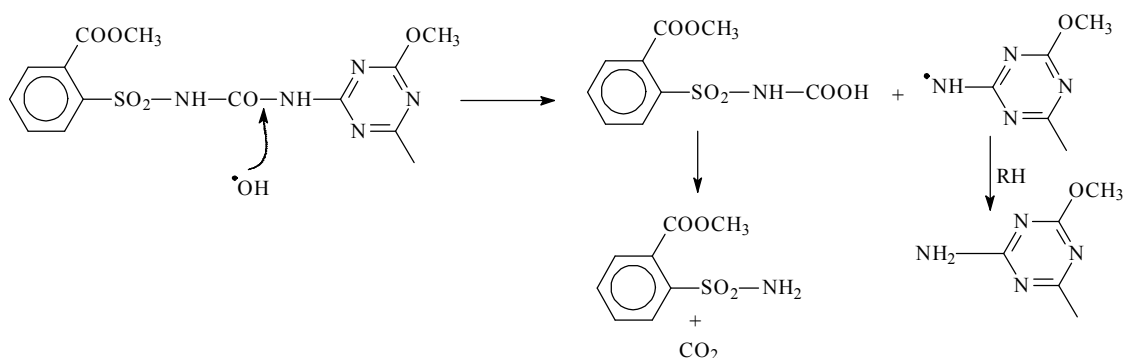


Schéma 3.22 : Mécanisme de formation du 2-amino-4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine et du 2-(carbométhoxy) benzène sulfonamide.

L'attaque du radical hydroxyle au niveau du carbone du cycle triazine conduit également à la formation de deux autres produits dont un seul a pu être détecté par HPLC et LC/ESI/MS en modes positif et négatif (Schéma 3.23).

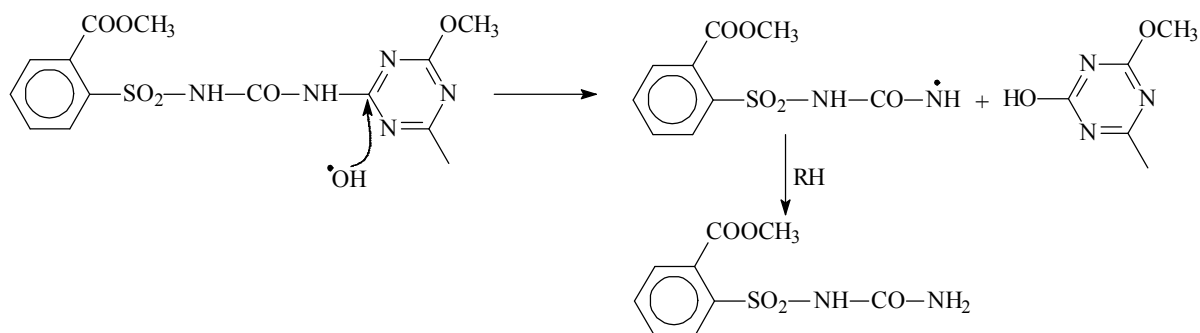


Schéma 3.23 : Processus de scission du pont sulfonyluréé.

Le radical hydroxyle est bien connu pour réagir avec les noyaux aromatiques en conduisant à la formation de composés hydroxylés. Cette action des radicaux hydroxyles s'effectue avec une constante de vitesse très élevée [153]. Il est largement connu que cette réactivité se produit essentiellement par transfert d'électron [153] et non par addition. La formation intermédiaire du radical cation est une étape initiale. Ce dernier réagit avec l'oxygène pour donner lieu à la formation des dérivés hydroxylés (Schéma 3.24). Etant donnée la structure chimique de MTSM, quatre isomères différents devraient être formés mais seulement trois ont été détectés.

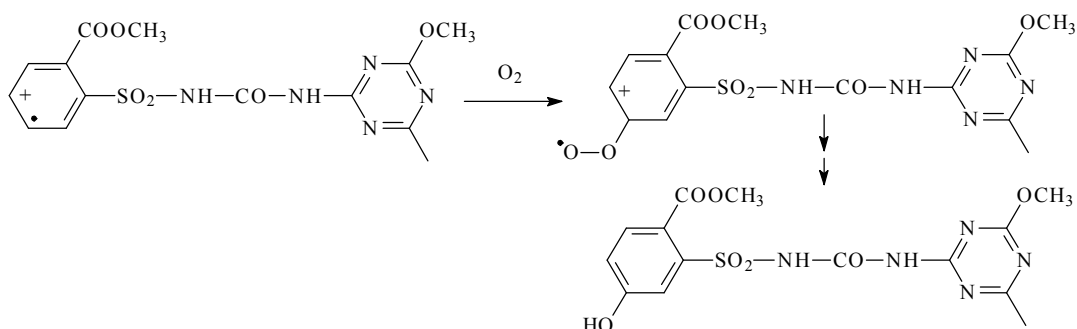


Schéma 3.24 : Mécanisme de formation des composés hydroxylés.

Le radical hydroxyle peut également réagir au niveau du groupement méthoxy porté par le cycle triazinique conduisant à un produit de déméthylation (schéma 3.25).

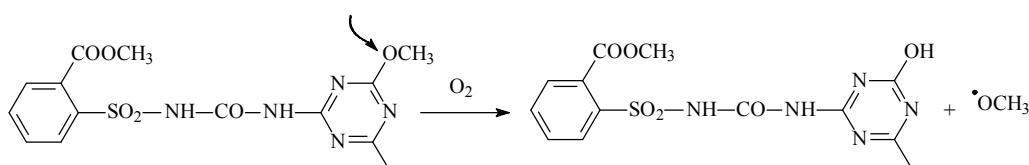


Schéma 3.25 : mécanisme de déméthylation.

Les deux derniers composés formés sont issus de l'ouverture incontestable du cycle triazinique. Elle met en jeu le composé issu de la réaction de déméthylation. Cette ouverture est principalement le résultat de l'hydrolyse en milieu acide de la liaison -N=C(CH₃)- du cycle. L'ouverture du cycle est ainsi favorisée car le produit final obtenu possède plusieurs motifs cétone-énoles conjugués permettant la stabilisation du composé (schéma 3.26). Le mécanisme proposé est appuyé par les calculs théoriques décrit ci-dessous. Ces calculs permettront de localiser le site d'ouverture et également l'implication des équilibres cétone-énoles.

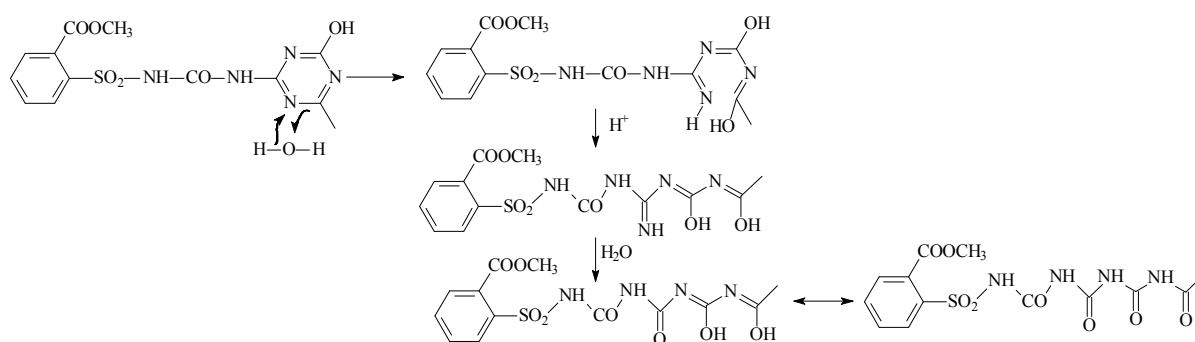


Schéma 3.26 : Mécanisme d'ouverture du cycle triazine.

5.2. Calculs théoriques

Je tiens à souligner que toute cette partie consacrée aux calculs théoriques a été développée par Dr. Pascal De Sainte Claire (Maître de conférences à l'Ecole Nationale de Chimie de Clermont Ferrand, ENSCCF). Les résultats sont présentés dans le cadre de cette thèse pour appuyer les résultats expérimentaux obtenus.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT** ; Density Functional Theory) a été utilisée pour évaluer les énergies électroniques des molécules [154]. Le niveau B3LYP/6-31G(d,p) a été employé pour tous les calculs présentés ici. Afin de tenir compte de l'effet de l'eau, une molécule d'eau a été introduite dans le modèle au niveau du site chargé.

L'étude théorique de l'ouverture du cycle triazinique a été explorée en milieu neutre et acide. Dans un solvant apolaire, les calculs ont clairement montré que la structure cétone (**1k**) est de 5,5 kcal mol⁻¹ plus stable que la forme énole (**1e**) (schéma 3.27).

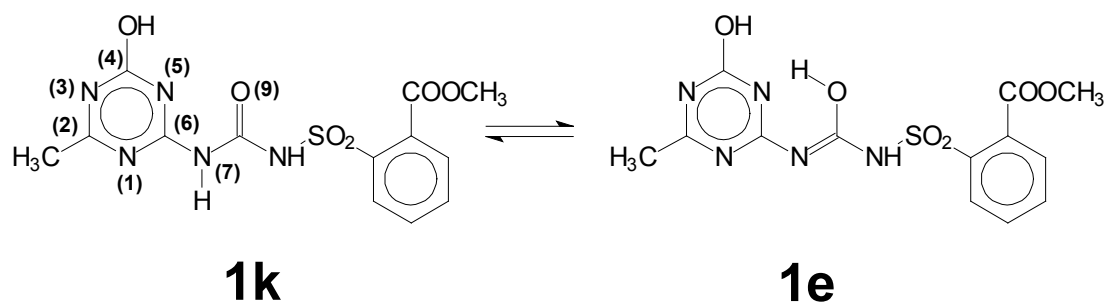


Schéma 3.27 : Equilibre cétone-énole de la structure de metsulfuron méthyle.

Dans le but de modéliser cette réaction en milieu acide, plusieurs formes protonées ont été étudiées : **1k⁺-H** and **1e⁺-H**. La forme la plus stable de l'espèce **1k⁺-H** se trouve être issue de la protonation au niveau de l'azote N₁ (**1k⁺-H(N₁)**). Les autres structures **1k** protonées, au niveau de l'azote N₅ et de l'oxygène O₉ sont situées respectivement à des niveaux d'énergie de 2,2 et 4,7 kcal mol⁻¹ supérieures à celui de **1k⁺-H(N₁)**. Dans le cas de la forme énole (**1e**), les structures protonées (**1e⁺-H**) les plus stables sont **1e⁺-H(N₁)**, **1e⁺-H(N₇)** et **1e⁺-H(N₅)**. Elles présentent des énergies respectivement de 4,6 ; 4,7 et 6,1 kcal mol⁻¹ supérieures à l'énergie de l'espèce **1k⁺-H(N₁)**. Par rapport à la structure énole, la structure cétone semble être la forme la plus abondante sous forme neutre ou protonée.

L'effet de l'eau a été étudié en introduisant une molécule d'eau qui peut entrer en interaction avec le proton H⁺ porté par les différents atomes d'azote Ni. L'énergie électronique de l'espèce **1k⁺-H(N₅)---OH₂** est de 2,3 kcal mol⁻¹ au dessus du niveau d'énergie de l'espèce **1k⁺-H(N₁)---OH₂**. En ce qui concerne la forme énole (**1e**), les énergies des formes protonées les plus stables **1e⁺-H(N₇)---OH₂**, **1e⁺-H(N₁)---OH₂** et **1e⁺-H(N₅)---OH₂** sont respectivement de 0,9 ; 2,5 et 3,9 kcal mol⁻¹. Ces résultats montrent, qu'en milieu acide, les structures cétone **1k⁺-H(N₁)---OH₂** et énole **1e⁺-H(N₇)---OH₂** représentent respectivement 79,4 et 17,4 % (schéma 3.28). Cette quantité relative de l'isomère i a été calculée avec $W(i) = \frac{1}{\sum W} W_i \Delta W_i / W_{\text{max}}$ avec ΔE la différence d'énergie électronique entre l'isomère i et la forme la plus stable **1k⁺-H(N₃)---OH₂**.

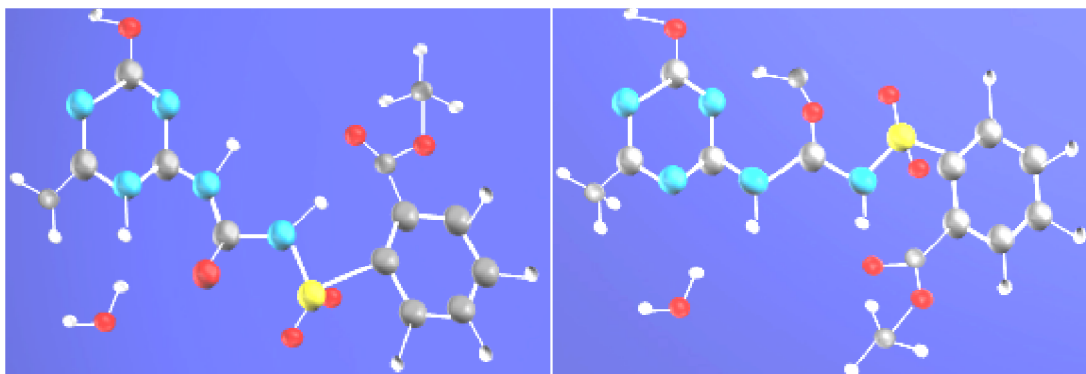


Schéma 3.28 : Structures $1k^+-H(N_1)---OH_2$ (à gauche) and $1e^+-H(N_7)---OH_2$ (à droite) obtenues par des calculs au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

En ce qui concerne la réactivité au niveau du cycle triazine, l'addition d'une molécule d'eau en tant qu'espèce réactive à $1k^+-H(N_i)---OH_2$ and $1e^+-H(N_i)---OH_2$ conduit à la génération de plusieurs structures. Il est important de noter que :

- des résultats identiques sont obtenus en considérant des attaques au niveau des deux faces du squelette triazine.
- des études systématiques de la réaction d'addition ont été envisagées au niveau de chaque site du squelette triazine et que l'ouverture de la structure a permis l'obtention de plusieurs formes stables. Les calculs ont ainsi pour objectif d'explorer la sélectivité d'une telle réaction.

L'addition d'une molécule d'eau aux deux structures cétone et énone $1k^+-H(N_i)---OH_2$ et $1e^+-H(N_i)---OH_2$ suivie d'un processus de déprotonation conduit à la formation de plusieurs espèces. Cette réaction est illustrée lors de l'addition de la molécule d'eau au niveau du site N_5/C_6 de $1k^+-H(N_1)---OH_2$ sur le schéma 3.29 suivant:

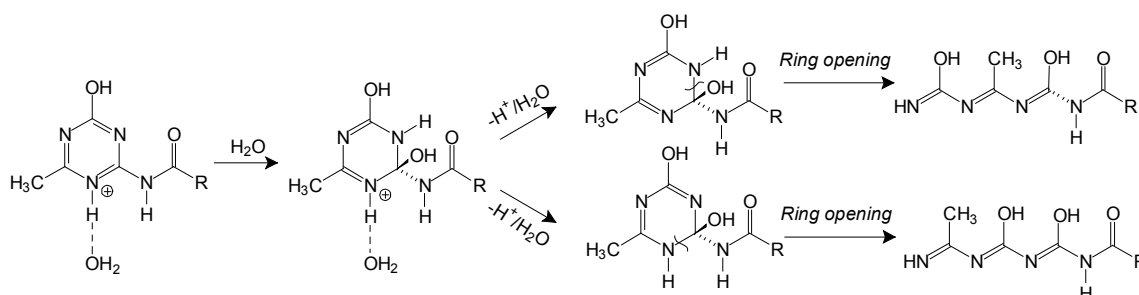


Schéma 3.29 : La réaction d'addition d'une molécule d'eau au niveau de N_5/C_6 de $1k^+-H(N_1)---OH_2$. $R=NH-SO_2-PhCOOCH_3$. Deux espèces sont obtenues après déprotonation.

Il est à noter que les réactions d'addition C_4/N_5 , C_4/N_3 , C_2/N_3 and C_2/N_1 ont également été étudiées.

Les figures 3.66 et 3.67 représentent les principaux résultats obtenus lors de l'addition au niveau de la structure cétone et de la structure énone respectivement.

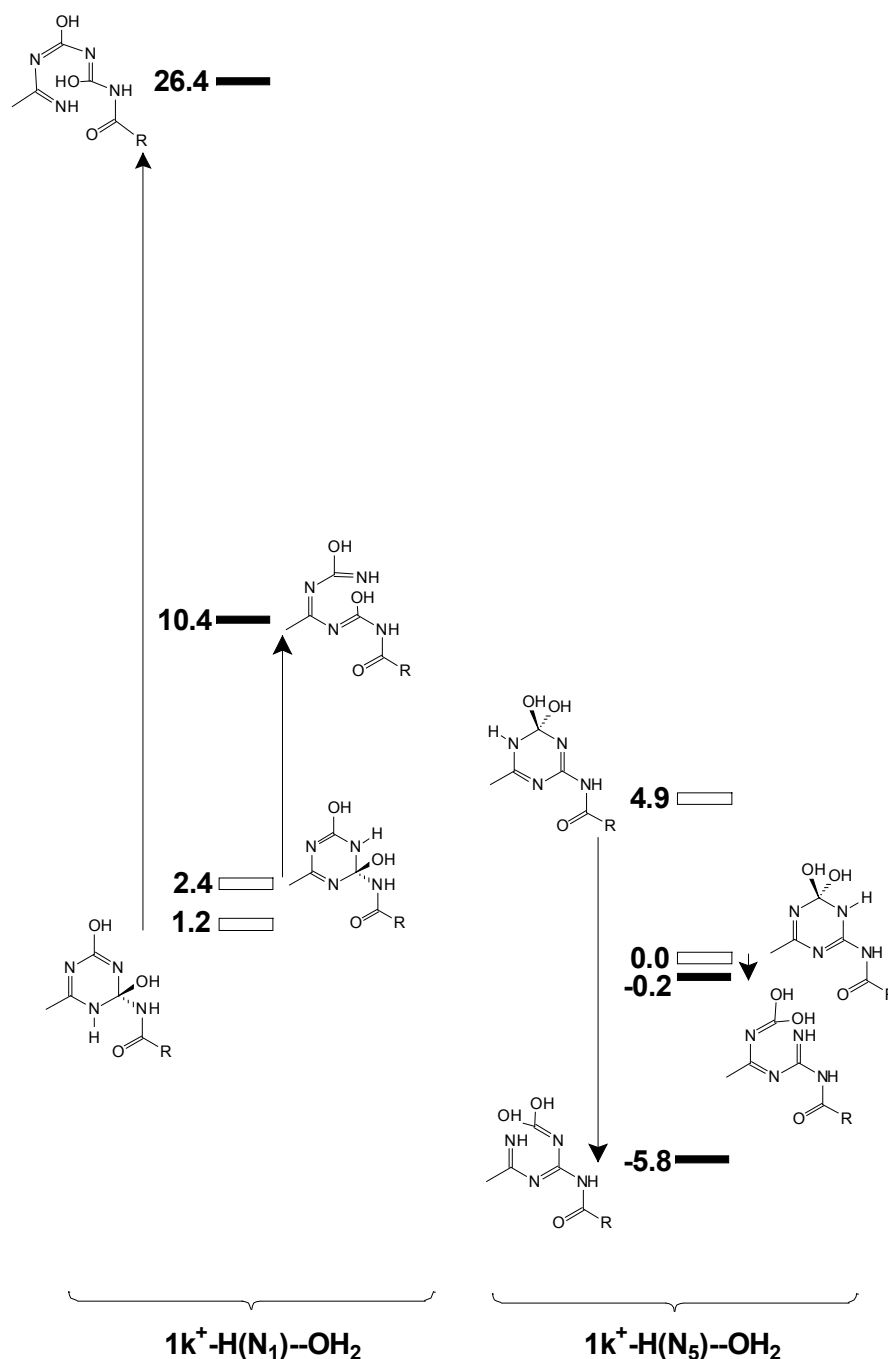


Figure 3.66 : Addition d'une molécule d'eau à $1k^+-H(N_1)---OH_2$ (gauche) and $1k^+-H(N_5)---OH_2$ (droite) suivie d'un processus de déprotonation permettant d'obtenir des formes fermées (□) et ouvertes (■). Les énergies en kcal mol⁻¹ sont obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p). La structure fermée la plus stable de type cétone est utilisée comme référence. R est NH-SO₂-PhCOOCH₃.

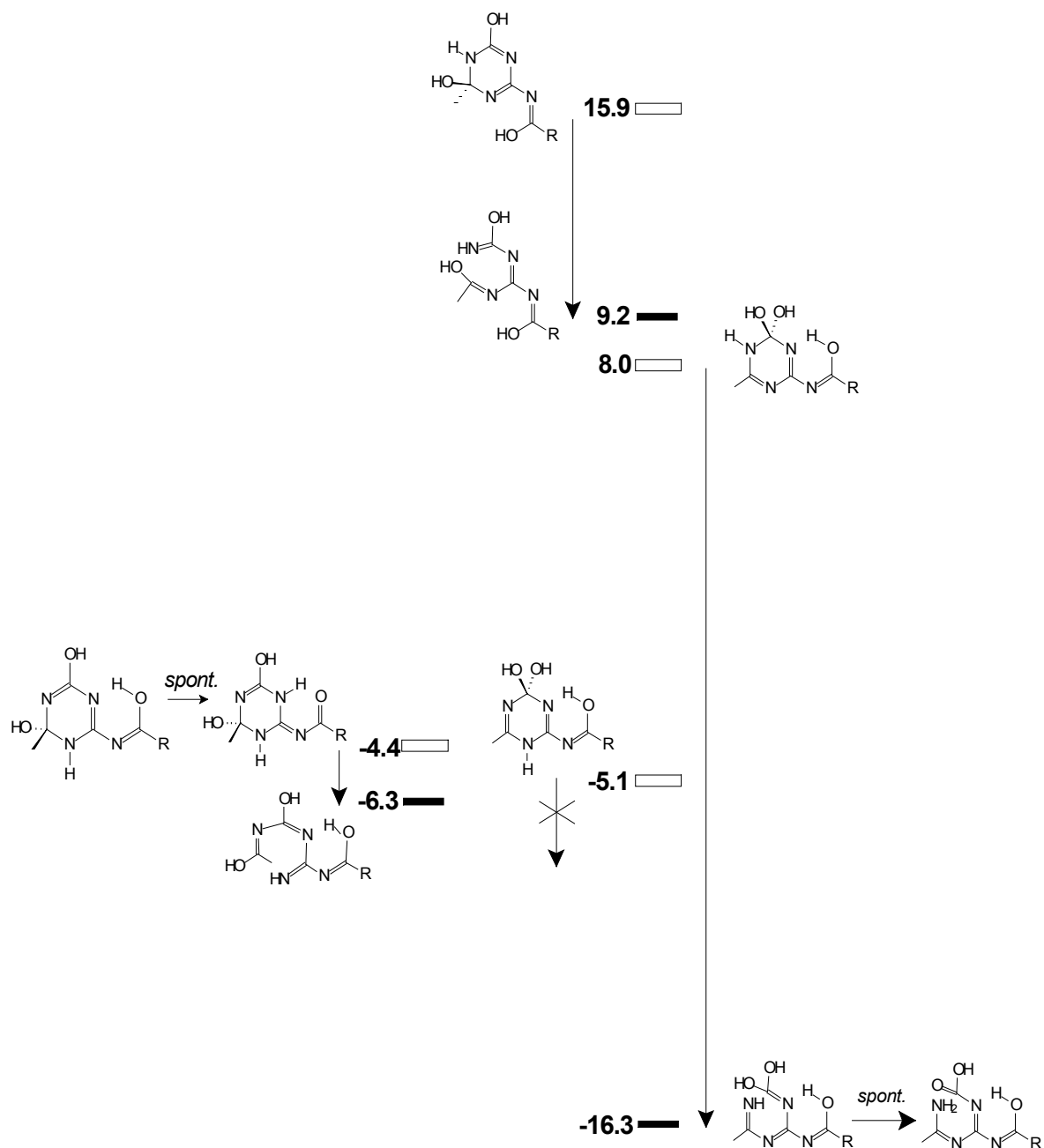


Figure 3.67 : Addition d'une molécule d'eau à $1e^+-H(N_7)---OH_2$ (gauche) and $1e^+-H(N_5)---OH_2$ (gauche et droite) suivie d'un processus de déprotonation permettant d'obtenir des formes fermées (□) et ouvertes (■). Les énergies en kcal mol⁻¹ sont obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p). La structure fermée la plus stable de type cétone est utilisée comme référence. R est NH-SO₂-PhCOOCH₃.

L'addition d'une molécule d'eau (suivie d'une déprotonation) à la structure $1e^+-H(N_7)---OH_2$ conduit à une unique structure fermée à $-4,4$ kcal mol⁻¹ où un atome d'hydrogène est transféré de O₉ à N₅. Quatre espèces de basses énergies sont également obtenues si

on considère une réaction d'addition avec $1e^+-H(N_1)---OH_2$ (-4,4 ; 5,1 ; 8,0 et 15,9 kcal mol⁻¹) ou $1e^+-H(N_5)---OH_2$ (-4,4 ; 15,9 ; 16,7 et 21,0 kcal mol⁻¹). Ces espèces sont décrites sur le schéma 3.30 suivant :

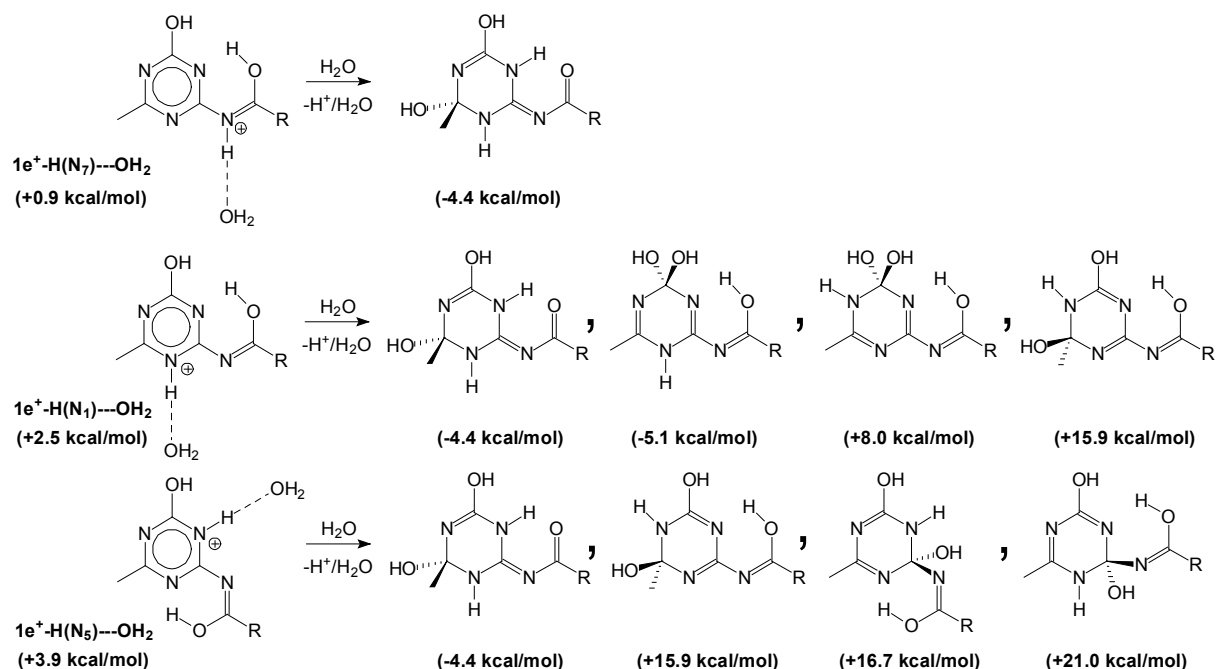


Schéma 3.30 : Réaction d'addition d'une molécule d'eau sur $1e^+-H(N_7)---OH_2$, $1e^+-H(N_1)---OH_2$ et $1e^+-H(N_5)---OH_2$. Seules les espèces de basses énergies sont représentées sur le schéma.

En accord avec ces résultats, les structures étones les plus stables sont à 5,5 kcal mol⁻¹ en dessous du niveau d'énergie de la structure cétone de plus basse énergie. Une de ces espèces (- 5,1 kcal mol⁻¹) ne permet pas l'ouverture de la structure triazine. Le processus d'ouverture de la seconde espèce (à - 4.4 kcal mol⁻¹) génère la structure déterminée expérimentalement (- 6,3 kcal mol⁻¹). Les chemins réactionnels qui permettent la formation d'espèces stables thermodynamiquement à -16,3 et -5,8 kcal mol⁻¹ ne sont pas favorables puisque l'énergie de la structure triazine mère est élevée (+ 8.0 and + 4.9 kcal mol⁻¹, respectivement).

Il est très intéressant de noter que les espèces détectées expérimentalement peuvent provenir de trois différentes structures énoles protonées, $1e^+-H(N_7)---OH_2$, $1e^+-H(N_1)---OH_2$ et $1e^+-H(N_5)---OH_2$ possédant respectivement les énergies 0,9 ; 2,5 et 3,9 kcal mol⁻¹ au dessus de l'énergie de $1k^+-H(N_1)---OH_2$. L'énergie de l'autre espèce cétone

protonée $1k^+-H(N_5)---OH_2$ est de 2,3 kcal mol⁻¹. En considérant que la réaction d'ouverture est défavorable (figure 3.66 gauche), il apparaît de manière claire que l'espèce clé pour l'ouverture du squelette triazine est $1e^+-H(N_7)---OH_2$. Ainsi, si l'atome d'hydrogène situé sur l'azote N_7 est substitué par un groupe alkyle, la protonation de N_7 est impossible conduisant à la conclusion que la réaction d'addition se produit à partir de $1k^+-H(N_5)---OH_2$ (2.3 kcal mol⁻¹) et $1e^+-H(N_1)---OH_2$ (2.5 kcal mol⁻¹). Une quantité significative de l'espèce à - 0,2 kcal mol⁻¹ serait attendue alors que la quantité de l'espèce détectée expérimentalement (- 6.3 kcal mol⁻¹) devrait diminuer.

5.3. Mécanisme d'ouverture du squelette triazine

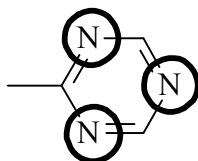
Dans le but d'établir une règle générale pour l'ouverture du squelette hétérocycliques, nous avons étudié plusieurs composés sulfonylurées en se concentrant sur la présence ou non des produits issus de l'ouverture (de type P2 et P6 dans le cas du MTSM). Le tableau 3.25 suivant récapitule les résultats de cette étude.

Composé sulfonylurée	Ouverture du cycle triazine	Composé sulfonylurée	Ouverture du cycle triazine
	OUI		NON
	NON		OUI
	NON		OUI
	NON		

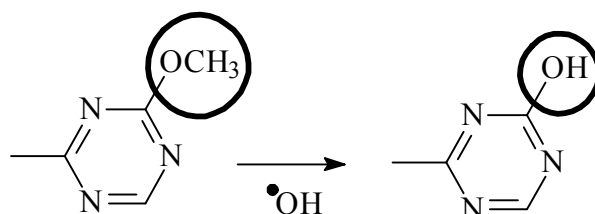
Tableau 3.25 : Ouverture du squelette hétérocyclique des sulfonylurées.

Comme on peut le remarquer, certaines molécules donnent lieu à l'ouverture de la partie hétérocyclique alors que d'autres ne le permettent pas. En analysant les structures chimiques, plusieurs points peuvent être dégagés :

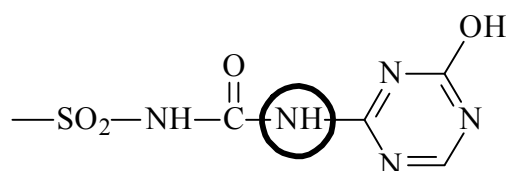
- La présence de la structure triazinique (avec trois atomes d'azote) est indispensable à l'ouverture du cycle. Celle-ci permet l'établissement des structures cétone-énoles qui stabilisent la structure finale.



- Le groupement méthoxy porté par le carbone 3 (ou 5) du cycle triazine est également obligatoire pour l'ouverture du cycle. En effet, la réactivité du radical hydroxyle sur ce carbone permet une déméthylation générant le produit précurseur de la scission du cycle.



- La présence de la fonction amine adjacente au cycle triazine est également indispensable à l'ouverture du cycle. Celle-ci permet par conjugaison, et également par les équilibres cétone-énoles, d'étendre la délocalisation à l'ensemble à l'ensemble du pont sulfonylurée.



- La présence simultanée de ces trois structures favorise ainsi l'ouverture du cycle selon le schéma 3.31 ci-dessous :

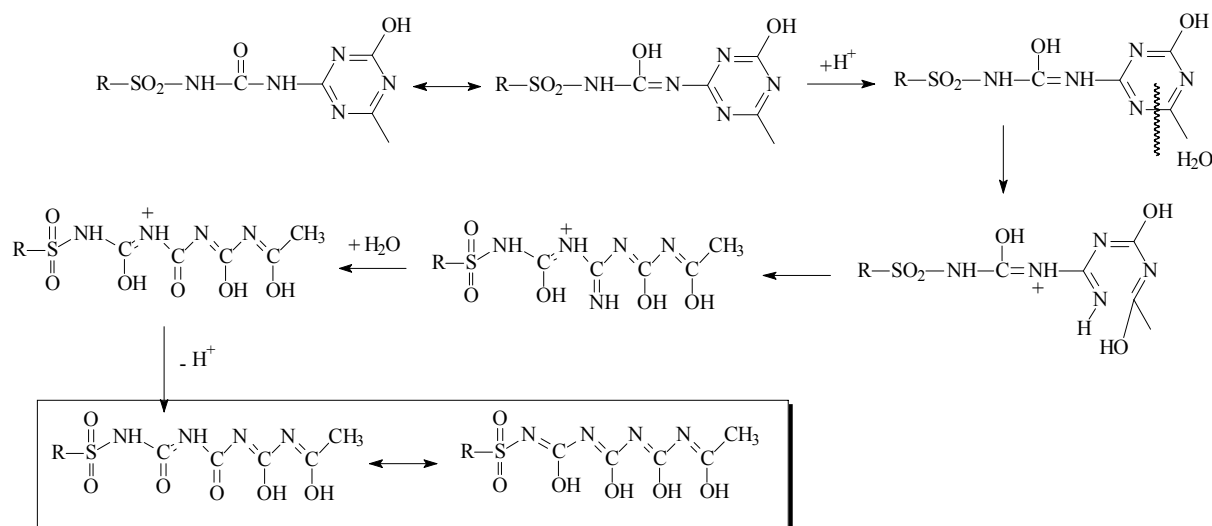


Schéma 3.31 : Mécanisme d'ouverture du cycle triazine en milieu acide.

En conclusion, nous avons montré au cours de cette partie que la majorité des pesticides sulfonilurées absorbent essentiellement à des longueurs d'onde inférieures à 320 nm. Leur dégradation efficace ne peut donc être obtenue que par un procédé indirect. Nous avons opté pour deux voies différentes :

- Sous excitation UV de H_2O_2 .
- Sous excitation du complexe aqueux de fer(III).

L'excitation du peroxyde d'hydrogène, malgré son faible coefficient d'absorption molaire, conduit à la génération de radicaux hydroxyles. Ces derniers ont pu être mis en évidence par piégeage en utilisant l'acide téréphtalique (irradiation continue) ou les anions thiocyanate ou chlorure (photolyse laser). Une dégradation efficace des sulfonilurées a pu être observée et ceci sans aucune période d'induction. Le processus dépend fortement de la concentration du peroxyde d'hydrogène et de la présence des ions inorganiques. Dans le premier cas, la vitesse de dégradation n'est pas améliorée à forte concentration du photoinducteur puisqu'il joue le rôle de piège à radicaux hydroxyles alors que dans le second cas, d'autres espèces réactives qui sont bien moins réactives que le radical hydroxyle sont générées. La vitesse de la dégradation varie donc dans l'ordre : $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$.

L'excitation du complexe aqueux de fer(III) conduit également à la formation des radicaux hydroxyles. La dégradation des pesticides se déroule principalement selon deux cinétiques différentes : une rapide due à la disparition efficace du photoinducteur $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et une seconde issue de la régénération in situ de l'espèce fer(III). Cette régénération se produit par excitation des ions fer(III), présents en très faible concentration, et qui transfèrent leurs énergies aux ions fer(II) qui se retrouvent ainsi excités. Ces derniers réagissent avec l'oxygène moléculaire afin de générer l'anion superoxyde et du fer(III). La solution se retrouve ainsi de plus en plus riche en espèces de fer(III) faisant du système fer(III)/Fer(II)/ O_2 /lumière un réel système photocatalytique. Cet aspect a été clairement démontré, en effectuant la dégradation de plusieurs quantités ajoutées de pesticides mais également par la minéralisation presque totale des solutions.

L'étude analytique, effectuée par LC/MS et LC/MS², a permis l'identification précise de tous les photoproduits formés. Dans le cas des sulfonilurées étudiées, quatre processus différents ont été mis en évidence :

- scission du pont sulfonilurée.
- hydroxylation du noyau aromatique.
- déméthylation au niveau du groupement triazine.
- et surtout une ouverture du squelette triazinique.

La dernière réaction est d'une grande importance, car elle permet l'élimination du cycle concerné, connu pour permettre la formation finale de l'acide cyanurique (composé très stable). La réaction d'ouverture du cycle se produit essentiellement en milieu acide et a été clairement confirmée par des calculs théoriques au niveau B3LYP/6-31G(d,p). L'étude de plusieurs sulfonilurées a permis de dégager une règle générale pour cette ouverture :

- présence d'une structure triazine,
- présence d'un groupement méthoxy porté par le carbones 3 (et/ou 5) du squelette triazinique. Celui-ci subit une déméthylation afin de conduire à la formation d'un composé hydroxylé en position 3 (ou 5),

- présence d'une fonction amine secondaire, adjacente au cycle triazine. Celle-ci permet par conjugaison, et également par les équilibres céto-énoliques, d'étendre la délocalisation à l'ensemble du pont sulfonylurée.

Chapitre 4

Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)

Chapitre 4 : Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)

Les travaux consacrés aux pesticides sulfonylurées ont montré que le système photocatalytique, Fe(III)/Fe(II), est très efficace pour permettre leur dégradation totale. L'étude a été étendue à la famille des organophosphorés dont les effets nocifs pour l'environnement et la santé humaine sont bien connus. Les deux composés utilisés dans le cadre de cette étude sont : le fénamiphos (FN) et l'aziphos méthyle (AZM).

Afin de rendre la lecture plus facile et non répétitive, les résultats cinétiques sont donnés d'une manière succincte et l'étude de la dégradation des organophosphorés a été davantage détaillée sur le plan analytique.

1. Dégradation par excitation du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$

La stabilité thermique des mélanges de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /organophosphoré a été vérifiée en analysant le spectre d'absorption UV du ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5. Ce dernier ne montre aucune évolution en fonction du temps lorsque la solution est maintenue à température ambiante et à l'abri de la lumière. Etant donné que le spectre d'absorption du mélange est une parfaite addition des spectres d'absorption des constituants pris individuellement, nous pouvons conclure qu'aucune interaction ou complexation à l'état fondamental n'est mise en jeu dans nos conditions expérimentales. Toutes les variations obtenues sous excitation lumineuse à 365 nm et au Suntest seront considérés donc comme le résultat de l'excitation des espèces de fer aqueux présentes dans le milieu.

1.1. Etude cinétique

L'excitation à 365 nm du mélange $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ /FN ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ / $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5 conduit à une disparition efficace du polluant puisque la disparition totale est obtenue après environ 8 minutes d'irradiation (Figure 4.1). Cette dégradation, comme dans le cas des sulfonylurées, se produit selon une loi cinétique de type biexponentielle. La première étape présente une constante de vitesse de premier ordre évaluée à $8,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ alors que la seconde, bien plus lente, présente une constante de

vitesse d'environ $1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas de l'**AZM**, un profil cinétique identique a été observé avec des constantes de vitesse de $5,7 \times 10^{-3}$ et $2,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour les phases rapide et lente respectivement.

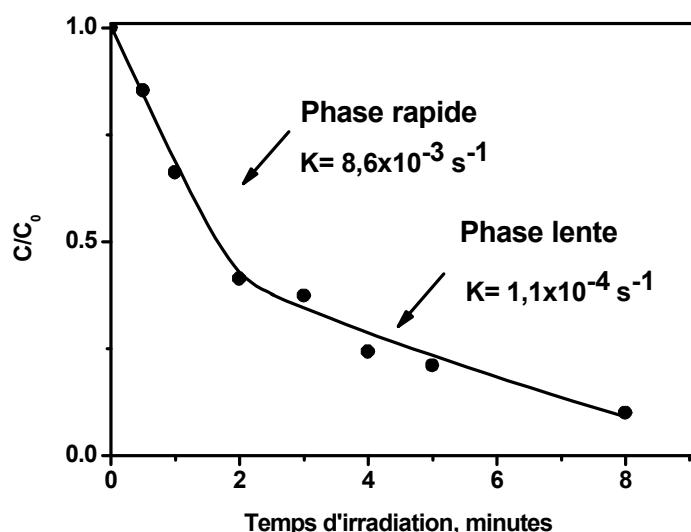


Figure 4.1 : Evolution de la concentration du fénamiphos (FN) sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{FN}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5, (une seule lampe).

Il est très important de noter que cette évolution cinétique en deux étapes avec des vitesses différentes, est observée pour tous les types de composés organiques. Ceci permet de conclure qu'elle est due au système photoinducteur $\text{Fer(III)}/\text{Fer(II)}$ et non aux substrats organiques utilisés.

1.2. Effet de la concentration initiale de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$

Cet effet a été mesuré sous irradiation à 365 nm et avec le simulateur solaire Suntest :

- Sous excitation lumineuse à 365 nm pour une concentration de l'organophosphoré égale à $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et en accord avec l'augmentation de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation, La vitesse de dégradation augmente lorsque la concentration de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ augmente dans le domaine $1,0 \times 10^{-6}$ et $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La constante de vitesse varie ainsi de $3,0 \times 10^{-3}$ à $1,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour le **FN** et de $4,0 \times 10^{-3}$ à $2,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour l'**AZM** (figure 4.2). Le plateau observé semble indiquer que la totalité des radicaux, générés par excitation du fer(III), sont piégés par le pesticide.

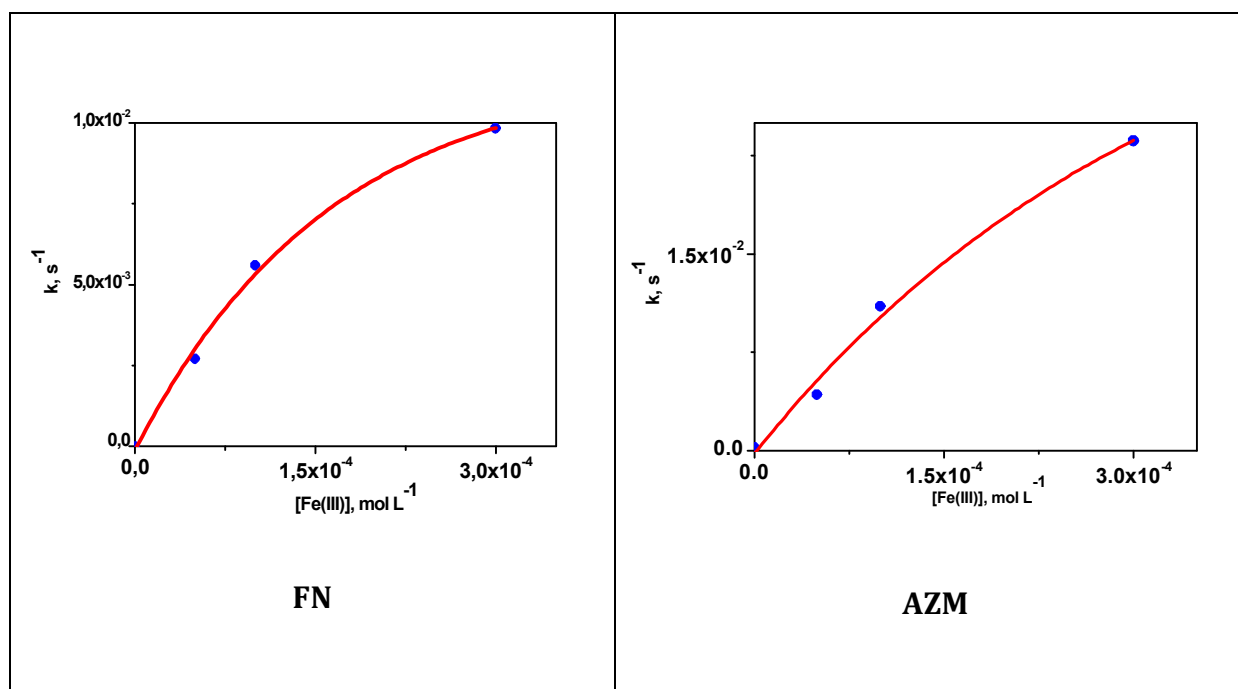


Figure 4.2 : Evolution de la constante de vitesse de dégradation des organophosphorés **FN** et **AZM** par excitation de solutions de concentrations différentes de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Excitation à 365 nm et à pH = 3,5, (une seule lampe).

- Des résultats analogues sont observés lors de l'irradiation en Sunttest. En effet, la dégradation augmente lorsque la concentration initiale de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Une conversion d'environ 70 % après 60 minutes d'irradiation pour une concentration initiale de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et de 100 % après 25 minutes d'irradiation pour la concentration $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Les constantes de vitesse ont été évaluées à $3,8 \times 10^{-4}$; $8,0 \times 10^{-4}$ et $5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivement pour les concentrations $5,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ et $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (figure 4.3).

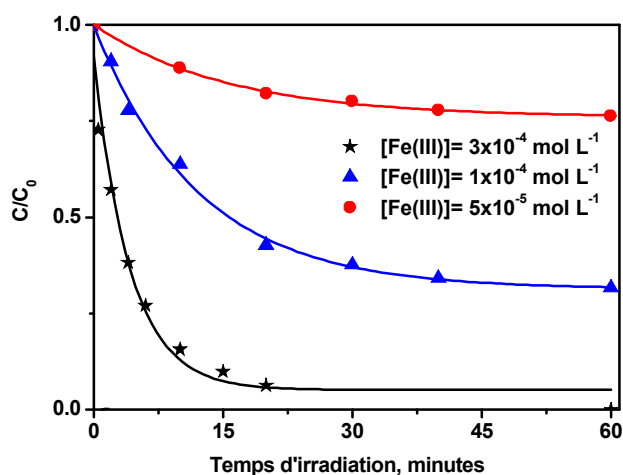


Figure 4.3 : Cinétique de disparition de FN ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous excitation en Suntest de solutions aérées de $Fe(OH)^{2+}$ aux concentration initiales $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,5.

1.3. Effet du peroxyde d'hydrogène

Nous avons clairement démontré dans les travaux entrepris sur les pesticides sulfonylurées que le peroxyde d'hydrogène favorisait la dégradation. Comme démontré clairement sur la figure 4.4, L'excitation à 365 nm d'une solution aérée de $[Fe(OH)]^{2+}/FN$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5 et en présence de peroxyde d'hydrogène permet une dégradation très efficace du pesticide. Dès l'addition d'une faible quantité de H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), la disparition se produit avec une cinétique de premier ordre apparent et surtout sans la seconde phase lente. La disparition totale est obtenue après seulement 2 minutes d'irradiation alors que plus de 8 minutes sont nécessaires en absence de peroxyde d'hydrogène. Cette durée n'est que d'une minute lorsque la concentration de H_2O_2 est de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Cette accélération de la dégradation du pesticide est encore plus importante lorsque la concentration initiale de $[Fe(OH)]^{2+}$ est plus importante (Tableau 4.1). Dans ces conditions, l'effet combiné de l'augmentation de l'absorbance suivi de l'effet bénéfique du peroxyde d'hydrogène rend le système photoinducteur beaucoup plus efficace. Le peroxyde d'hydrogène joue donc un rôle très important dans le processus de dégradation et ceci en intervenant sur la seconde phase de la dégradation. Il permet donc la régénération

rapide et instantanée du Fer(III) avec la formation de radicaux hydroxyles en mettant en place la réaction de Fenton.

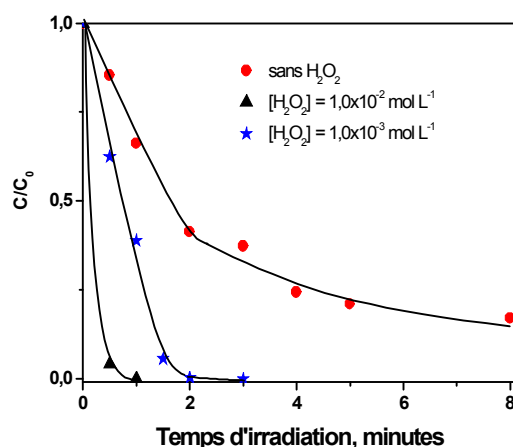
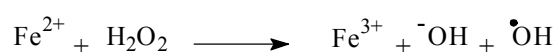


Figure 4.4 : Disparition du FN en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2 = (1,0 \times 10^{-3} \text{ et } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$. Excitation d'un mélange aéré $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{FN}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$, excitation Suntest.

$k_{\text{FN}}, \text{s}^{-1}$			
$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{mol L}^{-1}$	$[\text{Fe}(\text{III})], \text{mol L}^{-1}$		
	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$
0	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$
$1,0 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-3}$
$5,0 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$
$1,0 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$
$k_{\text{AZM}}, \text{s}^{-1}$			
$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{mol L}^{-1}$	$[\text{Fe}(\text{III})], \text{mol L}^{-1}$		
	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
0	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$
$1,0 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-3}$
$5,0 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-2}$
$1,0 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$11,5 \times 10^{-2}$

Tableau 4.1: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la constante de vitesse de disparition du FN et AZM. Excitation d'un mélange aéré $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{pesticide}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$; excitation Suntest.

1.4. Dégradation par excitation du système Fe(II)/Fe(III)

1.4.1. Dégradation par excitation du système Fe(II)

L'irradiation continue au Suntest d'un mélange aéré **Fer(II)/FN** ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) à pH = 3,5 conduit à une disparition efficace de l'organophosphoré. Dans ces conditions, la disparition totale est obtenue après environ 60 minutes d'irradiation. Dans ces conditions, la disparition se produit sans période d'induction. La constante de vitesse est estimée à environ $6,0 \times 10^{-4}$ s⁻¹. Celle-ci diminue lorsque la concentration du fer(II) diminue dans le milieu avec l'apparition claire d'une période d'induction dont la durée augmente lorsque la concentration du fer(II) diminue. Il est à noter que la dégradation du pesticide est négligeable voire nulle lorsque l'irradiation est entreprise en milieu désoxygéné ou en présence de 2-propanol (0,1%) (Figure 4.5).

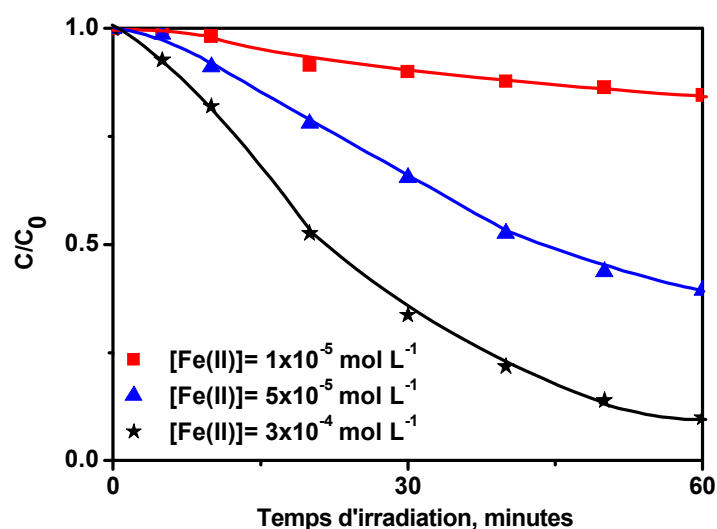


Figure 4.5 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN; en fonction de la concentration initiale en fer(II). [FN] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; [Fer(III)] = $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; milieu aéré, pH=3,5; excitation en Suntest.

1.4.2. Dégradation par excitation du système Fe(II)/Fe(III)

L'excitation à 365 nm d'une solution aérée de **Fe(II)**/fénamiphos ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) et des concentrations variables de **Fe(OH)²⁺** ($1,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$ et $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) conduit à la disparition du pesticide. Celle-ci se produit avec une vitesse qui augmente avec l'augmentation de la concentration du complexe aqueux de fer(III) (Tableau 4.2). Il est à noter que la disparition de **FN** se produit avec une constante de vitesse voisine de $7,2 \times 10^{-5}$ s⁻¹, donc non négligeable, pour une concentration très faible de **Fe(OH)²⁺** ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹).

[Fe(OH)²⁺]mol L⁻¹	k_{FN}, s⁻¹
0	$5,7 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-5}$
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$
$5,0 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-4}$

Tableau 4.2: Constante de vitesse de la disparition du **fénamiphos FN** pour différentes concentration initiales de complexe aqueux de fer(III) ; ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ et $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). [Fe(II)] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [FN] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, pH = 3,5, excitation à 365 nm, (une seule lampe).

La vitesse de dégradation dépend fortement de la concentration d'oxygène dissous (Figure 4.6). En effet, l'irradiation à 365 nm d'une solution désoxygénée de **fénamiphos/Fe(II)** ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹/ $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) et en présence de **Fe(OH)²⁺** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) conduit à la disparition du pesticide avec une constante de vitesse de $3,0 \times 10^{-5}$ s⁻¹ contre $1,6 \times 10^{-4}$ s⁻¹ et $1,9 \times 10^{-4}$ s⁻¹ en milieu aéré et en milieu suroxygéné respectivement. Au bout de 40 minutes, les pourcentages de conversion sont évalués à 5 % en milieu désoxygéné, 23 % en milieu aéré et 30 % en milieu suroxygéné.

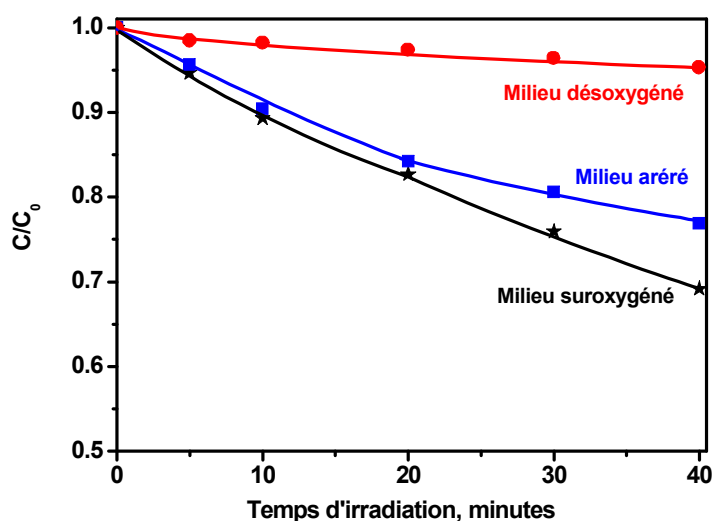


Figure 4.6 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); en fonction de la concentration d'oxygène et en présence de [Fe(III)] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); pH=3,5; excitation en Suntest

1.5. Effet des ions chlorure

Les ions chlorure comme de nombreux autres ions (carbonate, bromure, nitrate...) peuvent intervenir sur le processus de dégradation photoinduit des pesticides. Dans la plupart des cas, ils rentrent en compétition avec les substrats à dégrader en piégeant une partie voire la totalité des radicaux conduisant ainsi à une inhibition partielle ou totale de la dégradation.

L'excitation à 365 nm d'une solution aérée de **Fe(II)/FN** ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) en présence de **Fe(OH)²⁺** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) et d'ions chlorure ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) a pour effet une inhibition partielle de la dégradation. La conversion est d'environ 15 % après 30 minutes d'irradiation alors qu'en absence d'ions chlorure, la conversion est voisine de 35 % (figure 4.7). La constante de vitesse de premier ordre est évaluée à $1,3 \times 10^{-4}$ s⁻¹. Cette dernière évolue avec la concentration initiale des ions chlorure. Dans nos conditions expérimentales, la capture totale des radicaux hydroxyles est obtenue pour une concentration voisine de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ en ions chlorure. Dans ce dernier cas la réactivité est essentiellement due au radicaux Cl₂^{•-}.

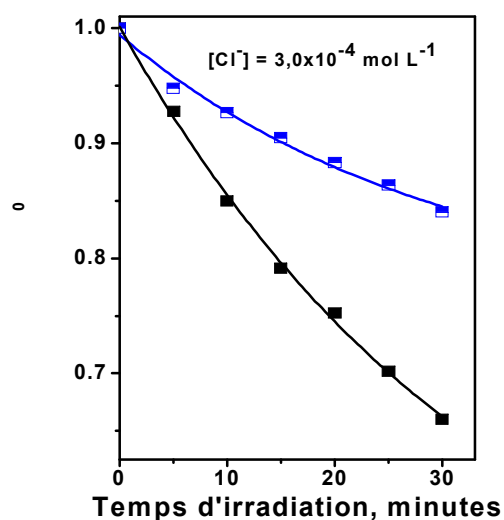


Figure 4.7 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}); en présence d'ions chlorures ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) et en présence de [Fer(III)] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}); pH=3,5; excitation en Suntest.

2. Etude analytique des organophosphorées : Cas du fénamiphos

Nous tenons à noter que l'ensemble de cette étude analytique a été entreprise en collaboration avec le **Laboratoire de Chimie de l'Environnement (FRE 3416 LCE) à l'Université d'Aix Marseille**. De plus, cette étude sera essentiellement consacrée à l'étude analytique du fénamiphos.

Les analyses des produits formés dans les systèmes **Fe(OH)²⁺/fénamiphos** ont été principalement effectuées avec des solutions irradiées à 365 nm et à pH = 3,5. Afin d'analyser les produits primaires (voire au maximum secondaires), nous nous sommes limités à l'analyse de solutions ayant subies des conversions d'environ 25%.

La démarche adoptée est identique à celle entreprise pour l'étude analytique des sulfonylurées à savoir l'étude par HPLC/ESI/MS et HPLC/ESI/MS².

2.1. Etude analytique du système $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ /fénamiphos

2.1.1. Analyses LC/ESI/MS²

L'irradiation à 365 nm d'une solution aérée de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ /FN ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹/ $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) à pH = 3,5 conduit à la disparition du FN et à la formation de plusieurs produits. Le chromatogramme LC/ESI/MS en mode positif de la figure 4.8 représente l'état de la solution après environ 25 % d'avancement. L'analyse en mode négatif n'a pas permis la détection des photoproduits.

Plusieurs produits avec des temps de rétention inférieurs à celui du produit de départ sont clairement observés. Ils sont notés **P1** ($t_{\text{ret}} = 8,7$ minutes), **P2** ($t_{\text{ret}} = 11,6$ minutes), **P3** ($t_{\text{ret}} = 12,1$ minutes) et **P4** ($t_{\text{ret}} = 13,6$ minutes). Leur formation est totalement inhibée en présence de 0,1% de 2-propanol démontrant l'implication incontestable des radicaux hydroxyles.

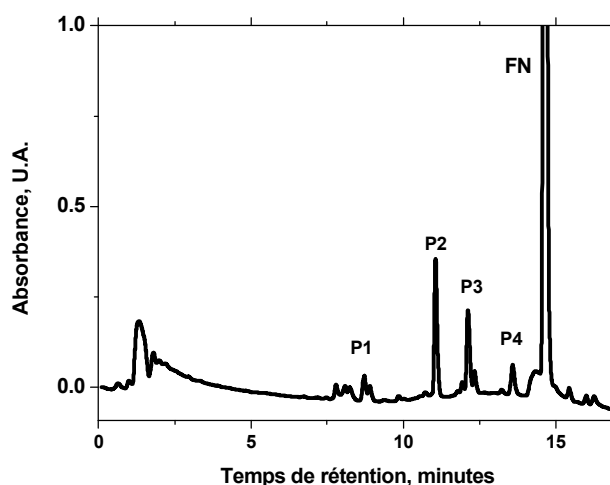


Figure 4.8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ et fénamiphos (FN), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ à pH = 3,5 irradié à 365 nm.

Le tableau 4.3 rassemble les données des masses exactes, compositions élémentaires, des masses calculées et erreurs estimées obtenues pour l'ensemble des composés du mélange lors de l'analyse LC/ESI⁺/MS.

	Composé	<i>m/z</i>	Masse exacte	Composition, élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)
ESI+	FN	304	304,1123	C ₁₃ H ₂₃ NO ₃ PS	304,1136	-4,3
	P1	320	320,1074	C ₁₃ H ₂₃ NO ₄ PS	320,1085	-3,4
	P2	262	262,0634	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ PS	262,0667	-12,6
	P3	290	290,0955	C ₁₂ H ₂₁ NO ₃ PS	290,0980	-8,6
	P4	277	277,0628	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ PS	277,0663	-12,6

Tableau 4.3 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire du FN et des photoproduits P1 à P4 obtenues par analyse LC/MS en mode ESI+.

Les compositions élémentaires trouvées montrent que le produit **P1** provient probablement d'un processus d'oxydation puisqu'il présente un atome d'oxygène de plus par rapport au produit de départ (C₁₃H₂₃NO₄PS pour FN = C₁₃H₂₃NO₃P). Les produits **P2** à **P4** sont issus de processus de coupure puisqu'il s'agit ici d'une réduction du nombre de carbone.

Dans le but d'identifier sans aucune ambiguïté la structure chimique des photoproduits formés, il est très important d'étudier le mode de fragmentation du composé de départ **FN**. Celui-ci représentera, comme dans les cas des sulfonylurées, une ligne directrice pour le processus de fragmentation des produits inconnus et ainsi leur élucidation.

2.1.2. LC/MS² du fénamiphos

Les spectres de la fragmentation MS² du fénamiphos (**FN**) obtenus sous des énergies de collisions de 10, 20 et 30 eV en mode ESI+ sont présents sur la figure 4.9. Avec une énergie de collision de 10 eV, la fragmentation de [FN+H]⁺ à *m/z*=304 permet la formation de plusieurs fragments : (**1a**) 276 ; (**1b**) 262 ; (**1c**) 245 ; (**1d**) 234 ; (**1e**) 217 ; (**1f**) 202 et (**1g**) 60. Ces différents fragments seront identifiés en se basant sur les

Chapitre 4: Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)

différents sites de protonation de **FN** à savoir principalement les atomes d'oxygène et le groupement amine. Les masses exactes et calculées ainsi que la composition élémentaire des différents ions sont présentés dans le tableau 4.4.

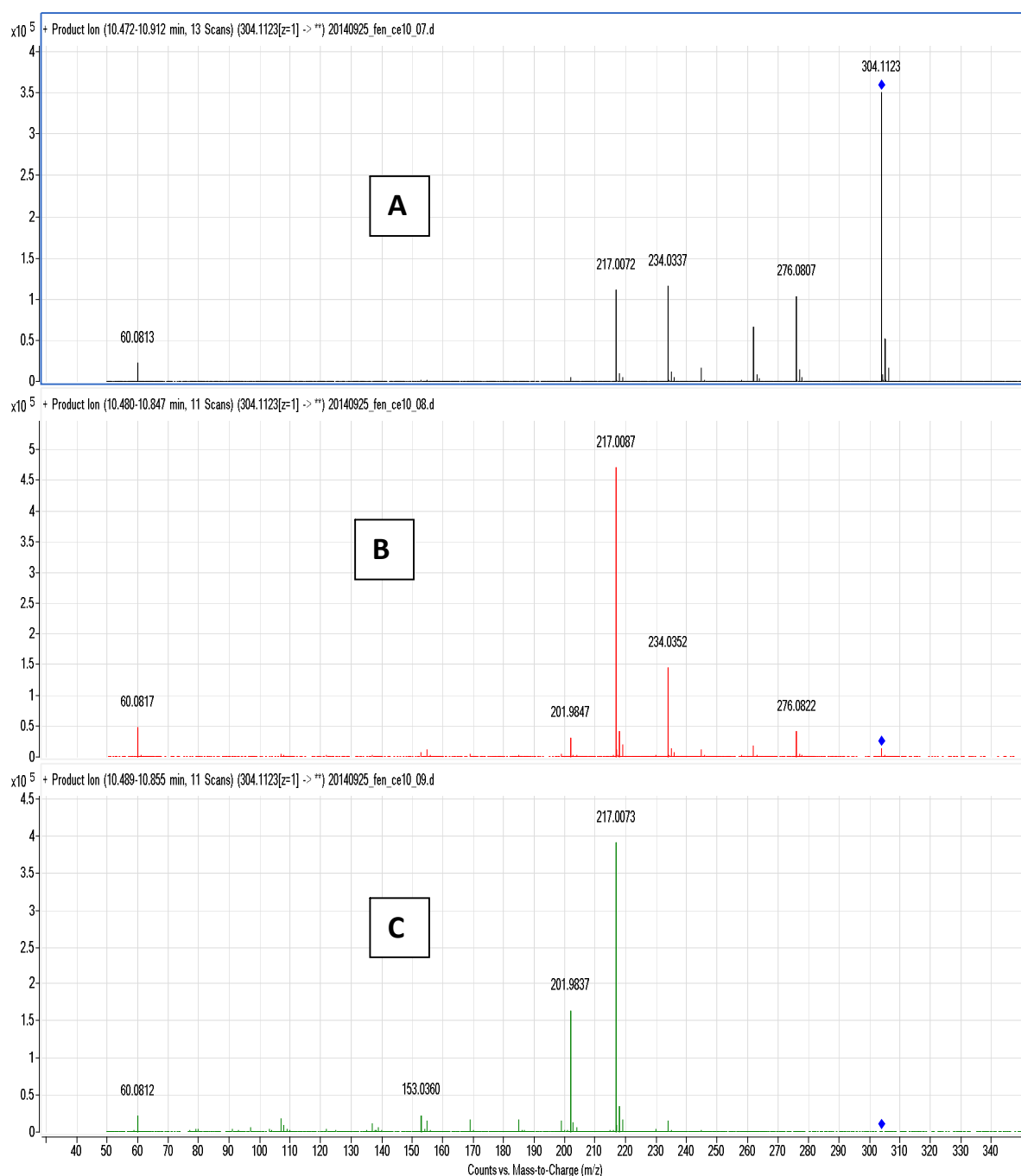


Figure 4.9 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS² de $[FN+H]^+$ obtenus avec des énergies de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.

	Fragment	m/z	Masse exacte	Composition élémentaire	Masse calculée	Erreur (ppm)
ESI+	1a	276	276,0807	$C_{11}H_{19}NO_3PS^+$	276,0823	-5,8
	1b	262	262,0701	$C_{10}H_{17}NO_3PS^+$	262,0667	+13,0
	1c	245	245,0360	$C_{10}H_{14}O_3PS^+$	245,0401	-16,7
	1d	234	234,0337	$C_8H_{13}NO_3PS^+$	234,0401	-7,3
	1e	217	217,0072	$C_8H_{10}O_3PS^+$	217,0088	-7,6
	1f	202	201,9847	$C_7H_7O_3PS^+$	201,9854	-3,5
	1g	60	60,0817	$C_3H_{10}N^+$	60,0813	+6,7

Tableau 4.4 : Masses exactes, masses calculées et les compositions élémentaires des différents fragments obtenus en LC/ESI+/MS² du $[FN+H]^+$ sous énergie de collision de 20 eV.

A la suite de la protonation au niveau du groupement amine l'ion moléculaire $[FN+H]^+$ subit :

- un processus de transfert d'hydrogène impliquant le groupement éthoxy selon le mécanisme présenté sur le schéma 4.1. Il conduit à la formation de l'ion ammonium (**1g**) $C_3H_{10}N^+$ de $m/z = 60$.

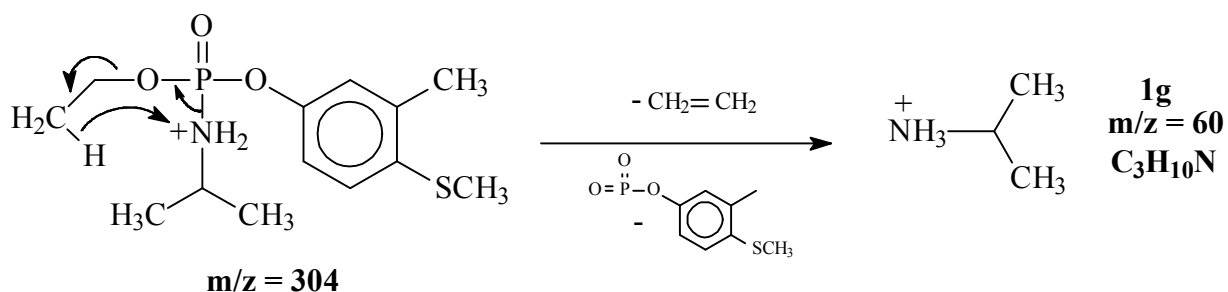
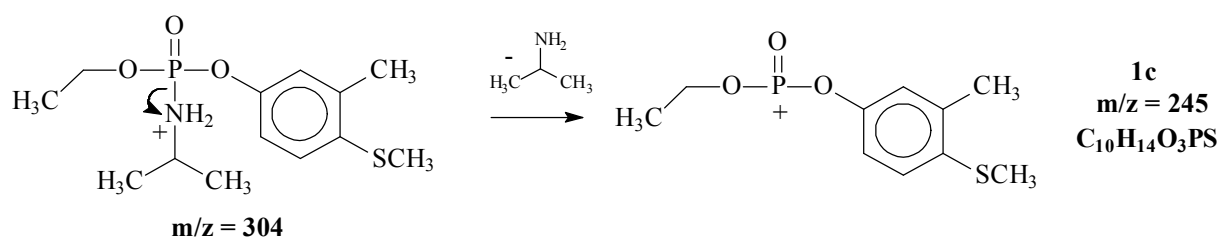
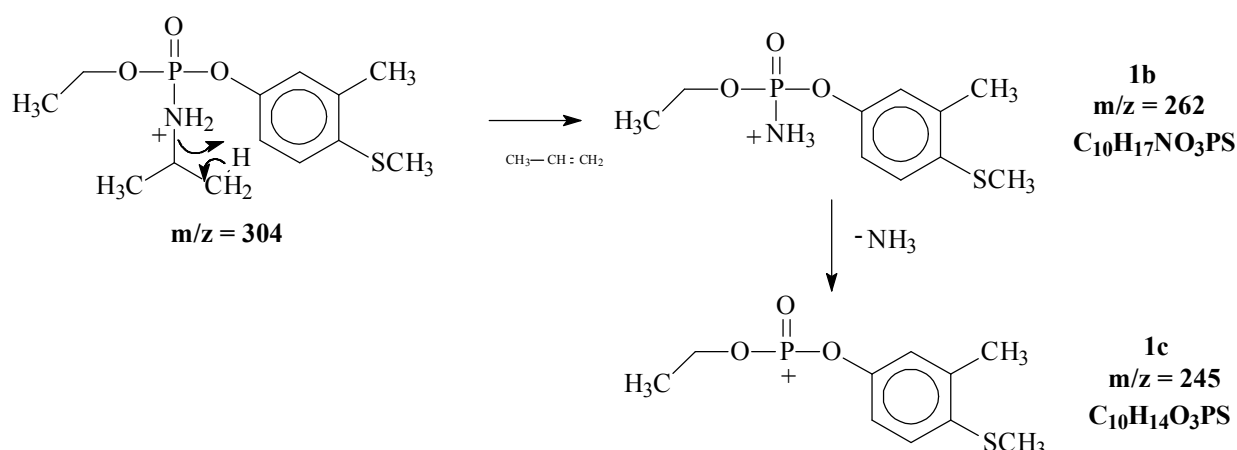


Schéma 4.1 : Formation du fragment $m/z = 60$.

- une coupure hétérolytique de la liaison P-N (schéma 4.2) permettant l'élimination de l'isopropyl amine et permettant la formation du fragment **1c** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PS}$ $m/z = 245$).



- un processus de transfert d'atome d'hydrogène impliquant le groupement isopropyl et permettant la formation d'une molécule allyle et le cation (**1b**) $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{PS}$ ($m/z = 262$). Ce dernier subit une élimination de NH_3 et conduit à la formation du fragment (**1c**) $m/z = 245$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PS}$) (schéma 4.3).



La protonation au niveau de l'atome d'oxygène du substituant éthoxy permet la formation de plusieurs fragments dont certains similaires à ceux présentés précédemment. Suite à un transfert d'atome d'hydrogène et l'élimination d'éthylène, nous obtenons la génération du fragment **1a** ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{PS}$; $m/z = 276$) (schéma 4.4). Ce dernier subit une élimination d'eau permettant la formation du fragment $m/z = 258$ (faible mais visible sur le spectre).

Le fragment $m/z = 276$ permet selon le processus ci-dessous la formation des fragments $m/z = 234$ (**1a**) et $m/z = 217$. Ce dernier génère le fragment $m/z = 153$ suite à la coupure de la liaison P-O.

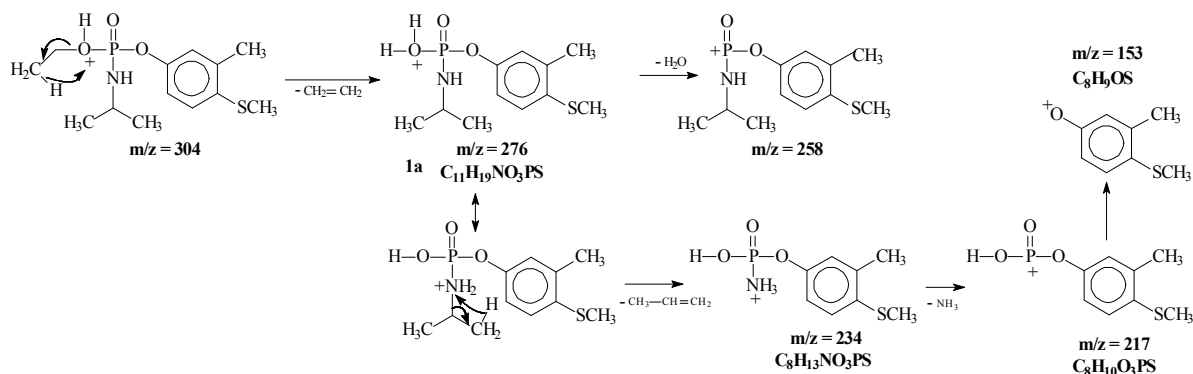


Schéma 4.4 : Formation des fragments $m/z = 276$, 258 , 234 , 217 et 153 .

Il ne nous a pas été possible d'identifier la voie de formation du fragment $m/z = 202$, alors qu'il représente le fragment majoritaire aux énergies de collision élevées. Ce dernier est un fragment secondaire puisque sa formation présente une période d'induction et qu'il apparaît nettement après 20 eV d'énergie de collision.

L'évolution de l'intensité des différents fragments en fonction de l'énergie de collision permet de montrer que 276, 217, 234, 262 et 245 sont des fragments primaires (Figure 4.10). Cette tendance cinétique confirme clairement les processus de fragmentation proposés.

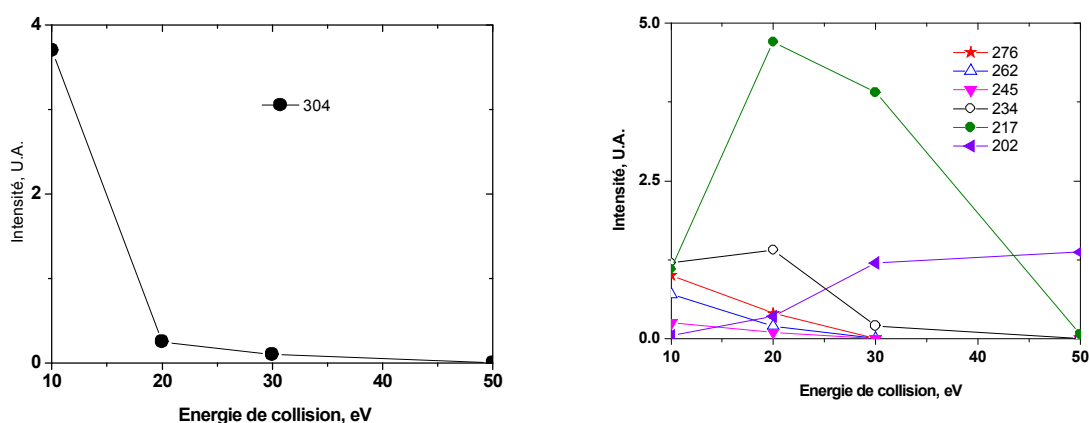
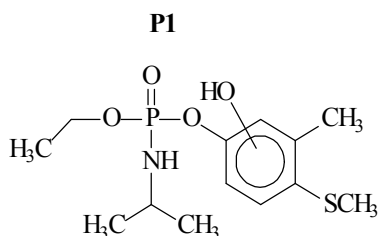


Figure 4.10 : Disparition du fragment $[FN+H]^+$ ($m/z = 304$) et formation des fragments $m/z = 276$; 262 ; 245 ; 234 ; 217 et 202 en fonction de l'énergie de collision.

2.1.3. Identification du produit P1

Le produit **P1** correspond à une addition d'un atome d'oxygène à la structure chimique du fénamiphos (**FN**). Il pourrait s'agir d'une hydroxylation au niveau aromatique.



Afin de confirmer cette structure, nous avons analysé plus en détail le processus de fragmentation du composé **P1**. Le spectre MS² est présenté sur la figure 4.11.

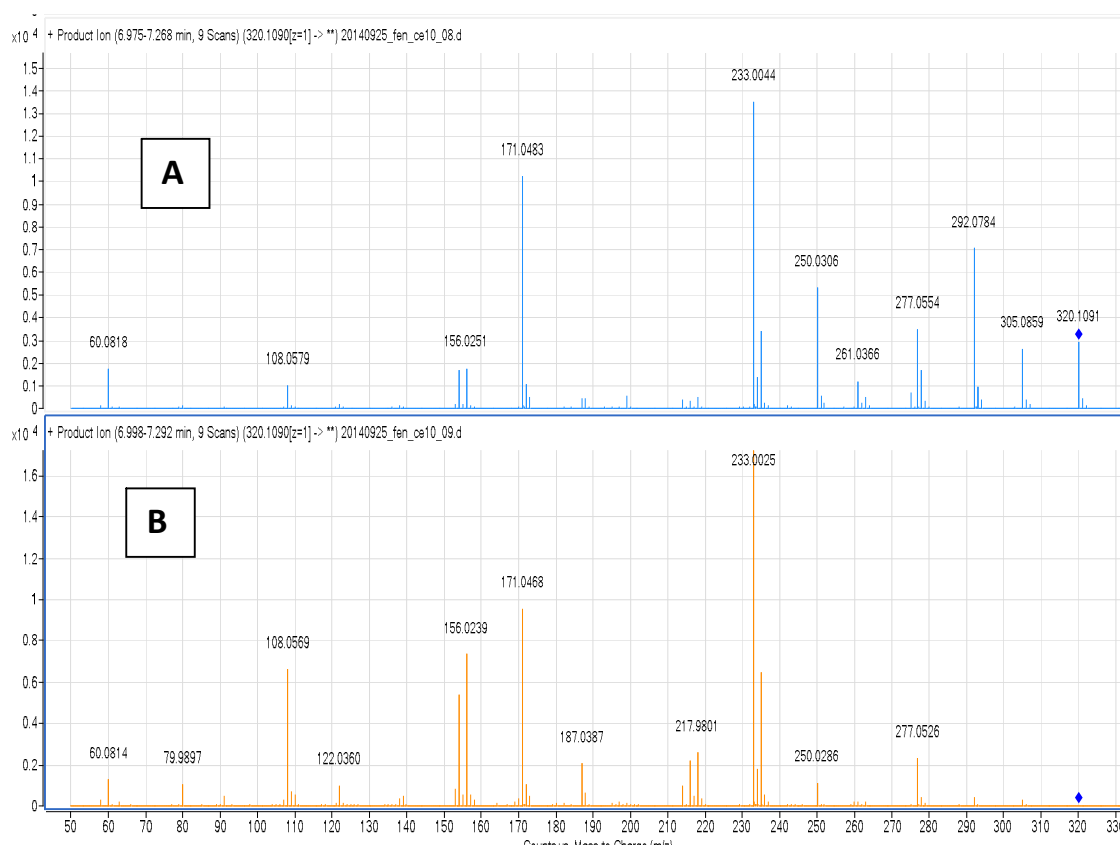
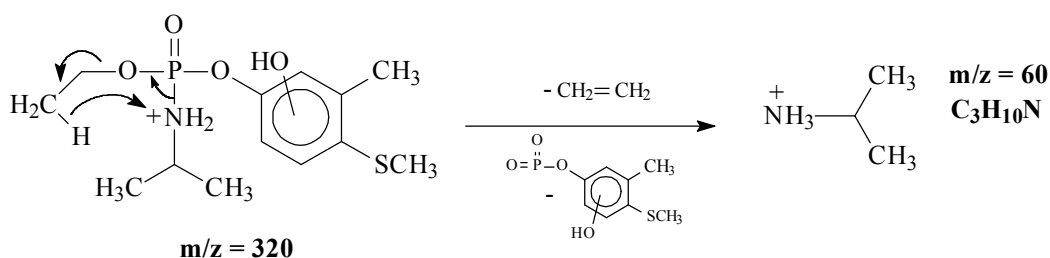


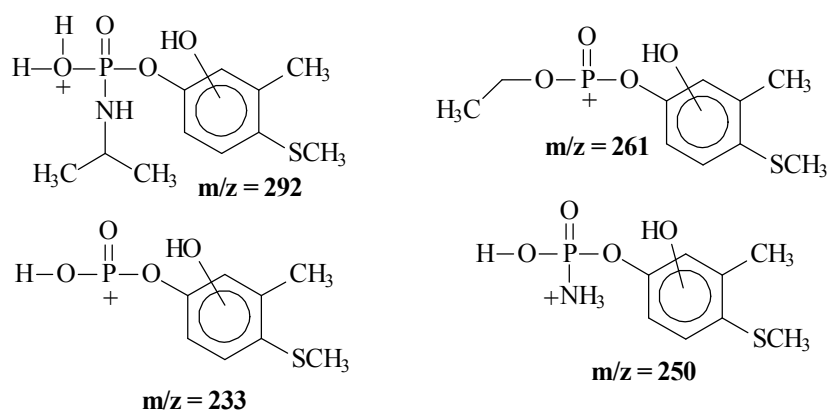
Figure 4.11: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS² de **P1** obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV , (B) 20 eV.

La confirmation de la structure de **P1** sera établie en prenant les processus de fragmentation comme base de travail.

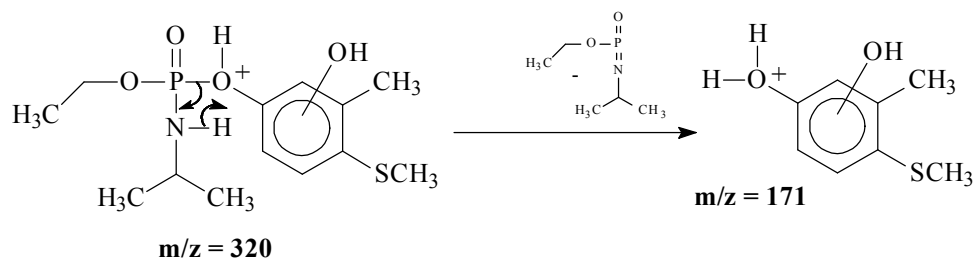
- La présence du fragment $m/z = 60$ confirme le maintien du groupement isopropyl porté par la fonction amine (schéma 4.5).



- Les fragments $m/z = 292$; 261 ; 250 et 233 correspondent sans ambiguïté aux fragments trouvés pour **[FN+H+]⁺** 276 ; 245 ; 234 et 217 respectivement mais avec une addition d'un atome d'oxygène sur le noyau aromatique (schéma 4.6).



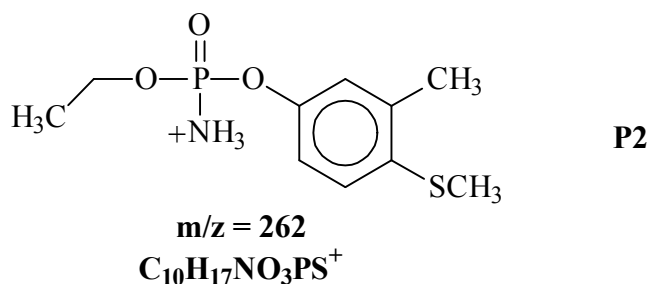
- Un nouveau fragment, $m/z = 171$, est formé par protonation de l'oxygène contigu au noyau aromatique suivie d'un processus de transfert de proton (schéma 4.7).



2.1.4. Identification du composé P2

Le composé **P2** correspond à la formule brute **C₁₀H₁₇NO₃PS⁺**. Il est le résultat de la scission de liaisons permettant la perte de trois atomes de carbone et de six atomes

hydrogène. L'ion moléculaire obtenu à $m/z = 262$ permet d'envisager la perte du groupement isoproypl.



La fragmentation MS^2 a été étudiée afin de confirmer cette structure (figure 4.12). L'ion moléculaire précurseur $m/z = 262$ est totalement fragmenté avec 20 eV et conduisant à la formation des fragments : $m/z = 245$; 234 ; 217. Ces fragments sont parfaitement identiques à ceux trouvés pour le fénamiphos. Cette conclusion nous permet de conclure que la modification chimique implique la chaîne latérale de la structure du fénamiphos comme supposé ci-dessus.

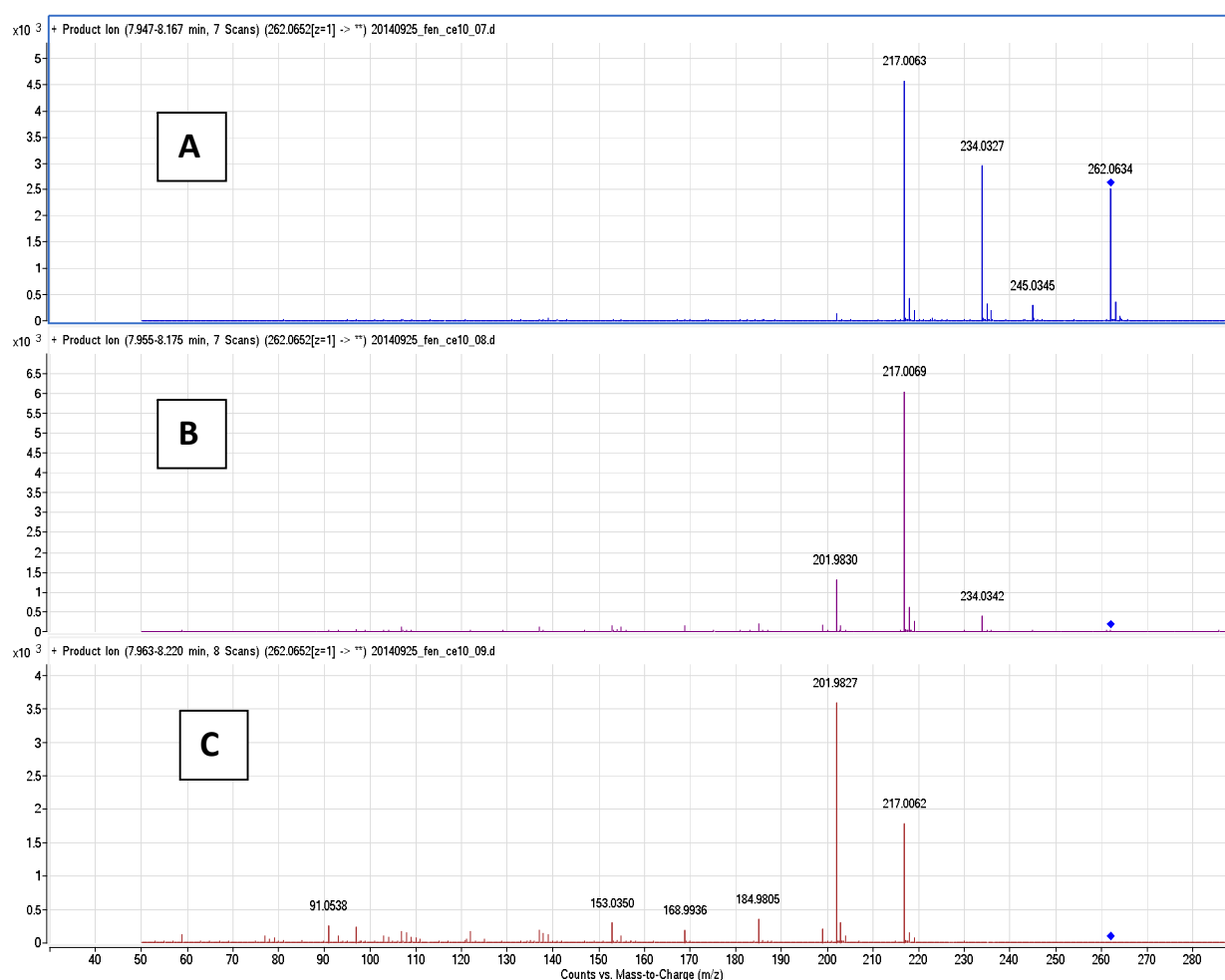
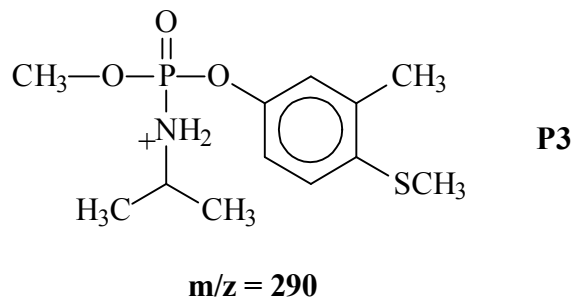


Figure 4.12 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/ MS^2 de **P2** obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.

2.1.5. Identification du composé P3

Le composé **P3** correspond à une perte de 14 unités de masse par rapport au fénamiphos. Il correspond probablement à la perte d'un groupement méthylène. La formule suivante peut être ainsi proposée pour **P3**.



Le spectre MS² est présenté sur la figure 4.13. La formation des fragments $m/z = 248$, 231, 216 et 153 est en faveur de la structure proposée.

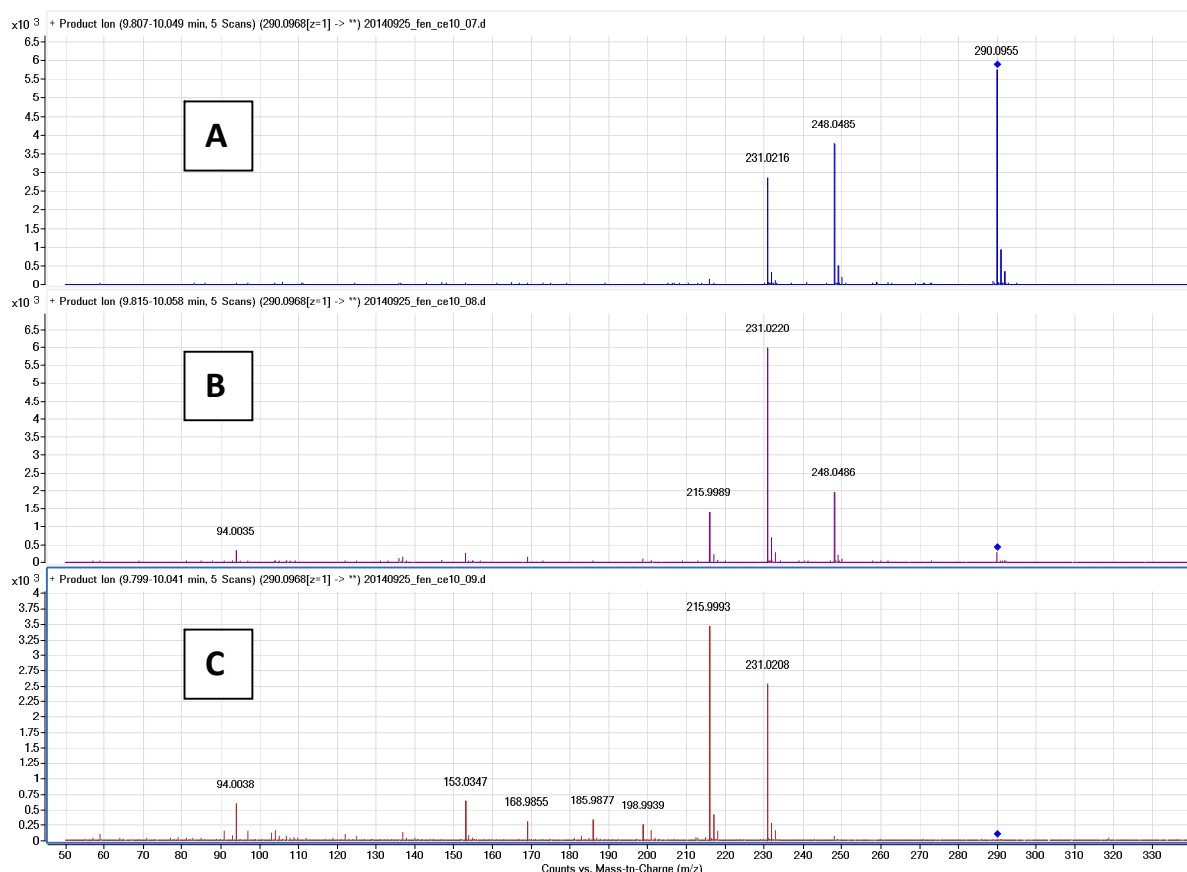


Figure 4.13: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS² de P3 obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.

La fragmentation de **P3** se produit ainsi selon le schéma 4.8 avec un mécanisme similaire à celui proposé précédemment:

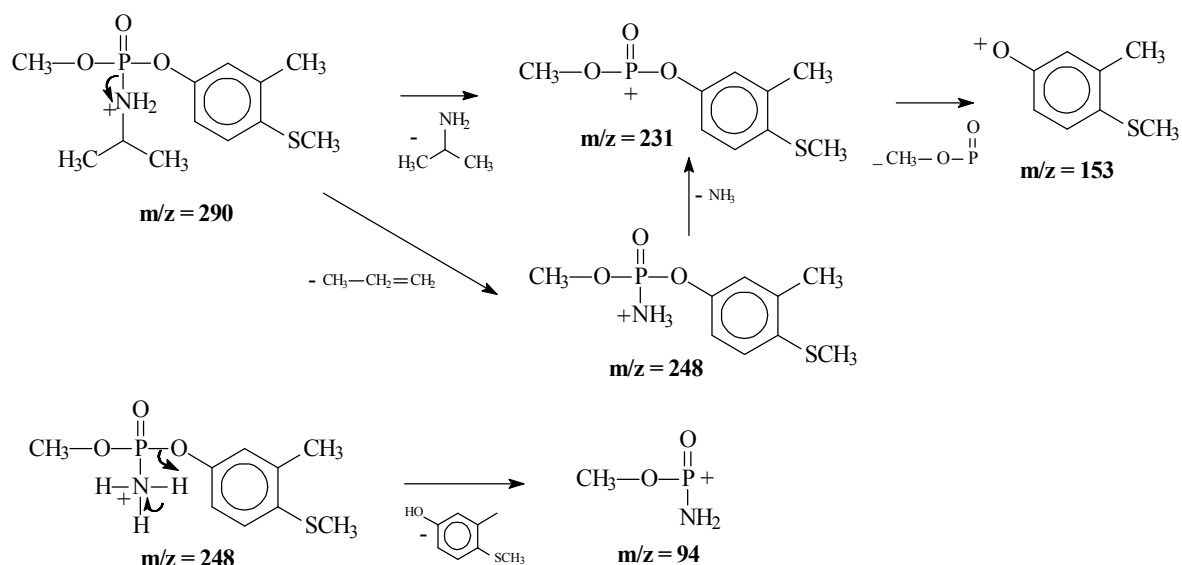


Schéma 4.8 : Mécanisme de fragmentation du produit P3.

2.1.6. Identification du composé P4

Le composé **P4** a la composition élémentaire **C₁₁H₁₈O₄PS**. Il a 27 unités de masse de différence par rapport au fénamiphos. Son spectre LC/MS² est donné sur la figure 4.14 sous les énergies de collision de 10, 20 et 30 eV.

Chapitre 4: Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)

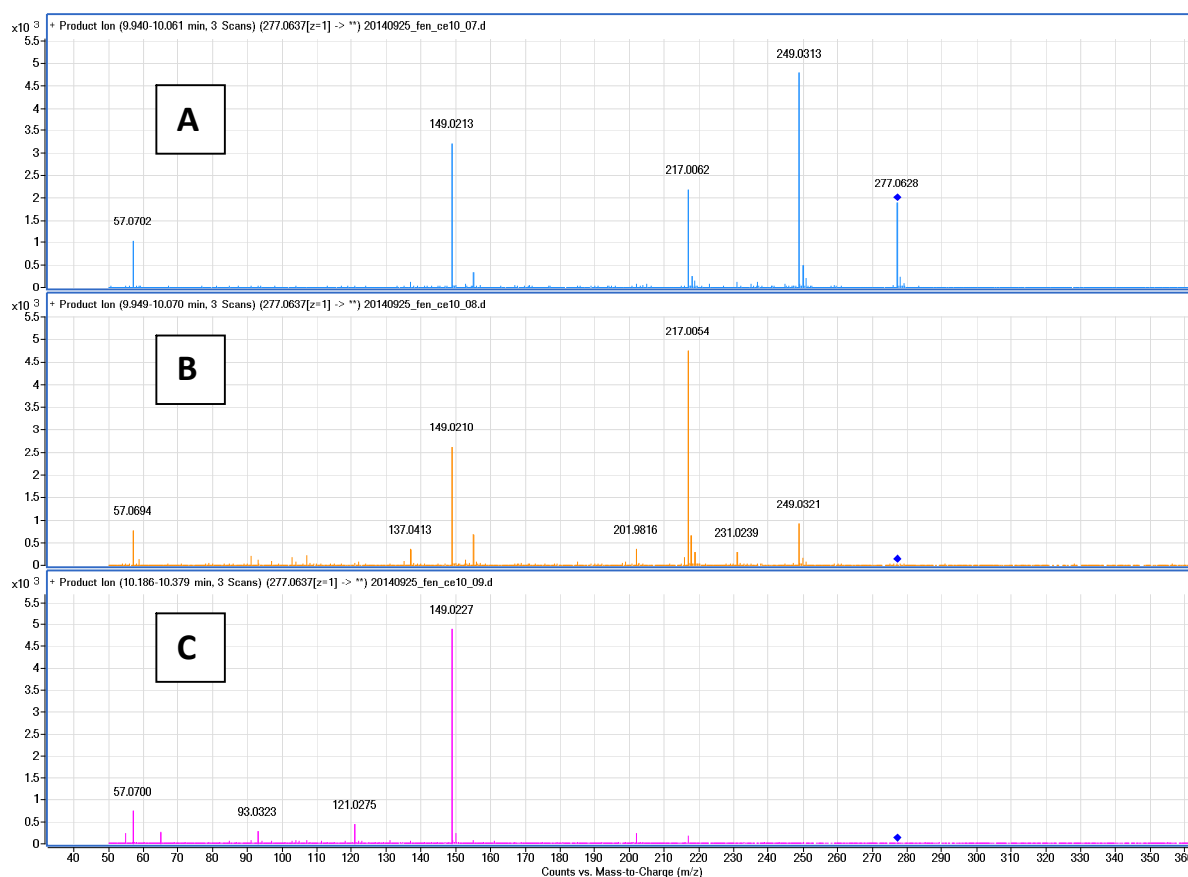
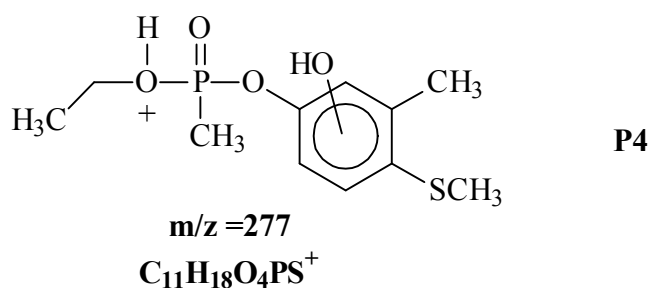


Figure 4.14: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS² de P4 obtenus avec les énergies de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.

Les spectres de masse sont caractérisés par la présence de fragments à $m/z = 249$, 231, et 217. Leur présence est obtenue en considérant la structure suivante pour **P4**.



Le processus de fragmentation décrit sur le schéma 4.9 est en parfait accord avec la structure proposée.

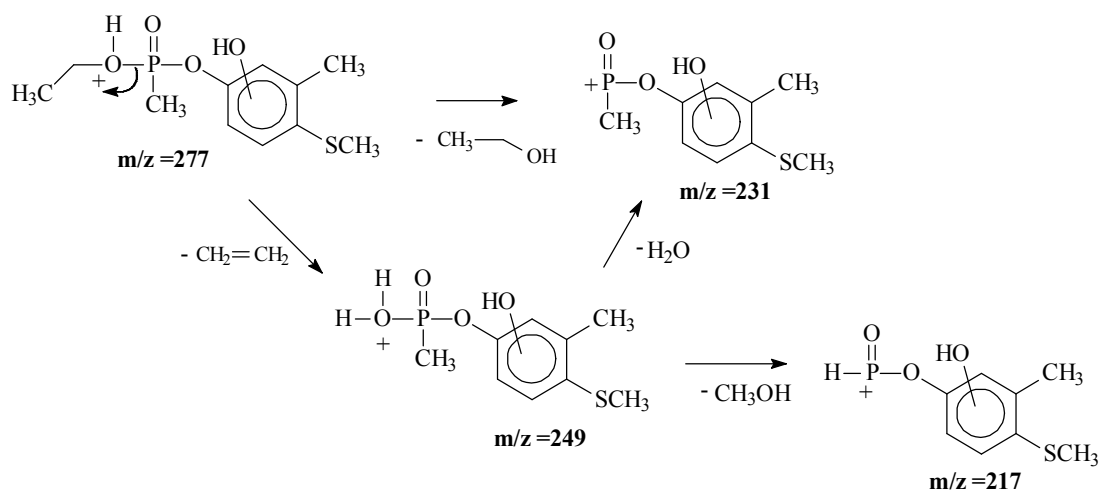


Schéma 4.9 : Processus de fragmentation du produit **P4**.

2.2. Discussion et mécanisme

La dégradation des organophosphorés photoinduite par excitation sélective du complexe de fer^{III} aqueux, $Fe(OH)^{2+}$, est principalement due à la réactivité des radicaux hydroxyles. En effet, en présence de 2-propanol, la disparition de l'organophosphoré est totalement inhibée. Il est à noter qu'aucune différence sur le plan cinétique n'a été observée par rapport aux études menées sur les sulfonylurées. Nous allons donc consacrer cette discussion au mécanisme de formation des photoproduits détectés.

La dégradation du fénamiphos par les radicaux hydroxyles conduit à la formation principale de 4 photoproduits **P1** à **P4**. Ils ont été incontestablement élucidés par LC/MS² à travers les processus de fragmentations.

Le produit **P1** correspond à un processus d'hydroxylation au niveau du noyau aromatique. Ce dernier largement rencontré par la réactivité du radical hydroxyle sur une telle structure. Le processus correspond à un transfert d'électron conduisant à la formation d'un radical cation [155]. Ce dernier en présence d'oxygène permet la formation, en plusieurs étapes, du composé désiré (Schéma 4.10).

Chapitre 4: Photodégradation induite des organophosphorés par excitation du peroxyde d'hydrogène et du fer(III)

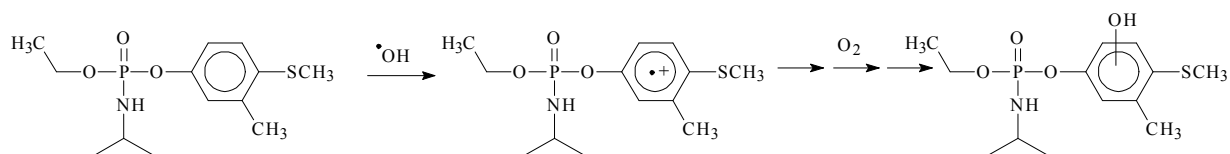


Schéma 4.10 : Mécanisme de formation du composé Hydroxylé (**P1**).

Le composé **P2** correspond à l'élimination du groupement isopropyl porté par la fonction amine. L'attaque du radical hydroxyle au niveau de l'azote permet, également par transfert d'électron, la formation du radical cation [155]. Une coupure homolytique de la liaison N-H suivie d'un transfert d'atome d'hydrogène et assisté par une molécule de substrat permet d'atteindre le composé désiré (schéma 4.11).

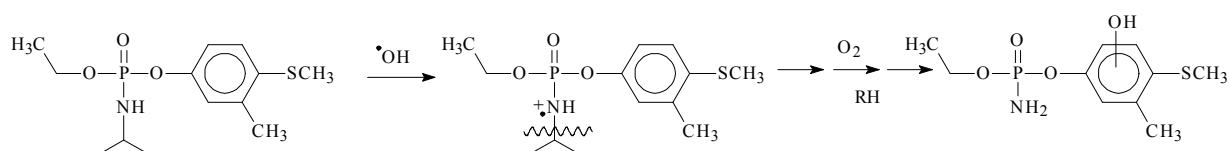


Schéma 4.11 : Mécanisme correspondant à la perte du groupement isopropyl.

Le composé **P3** correspond à la réactivité du groupement éthoxy de la chaîne latérale. L'attaque du radical hydroxyle sur la partie méthylène permet la formation d'un radical par transfert d'atome d'hydrogène. Ce dernier est supposé réagir avec l'oxygène pour conduire à la formation d'une fonction carbonyle qui après départ du monoxyde de carbone génère le composé **P3** (schéma 4.12).

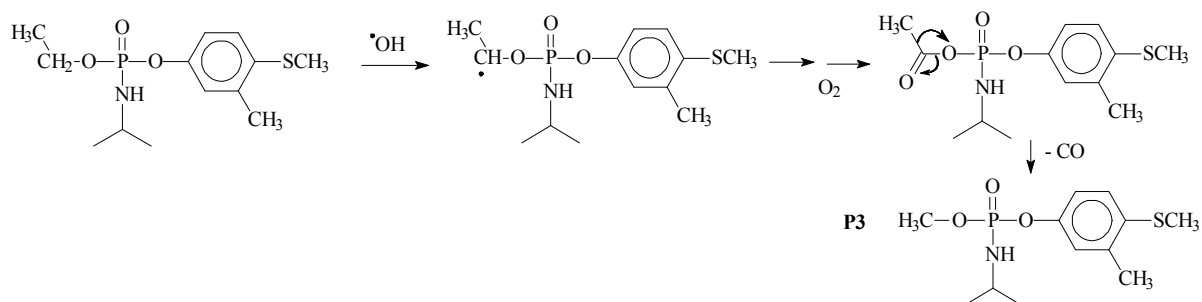


Schéma 4.12 : Mécanisme de formation du composé **P3**.

Le produit **P4** est vraisemblablement un composé secondaire. Il est le résultat de la réactivité du composé hydroxylé **P1** avec le radical hydroxyle au niveau du groupement isopropyl. Un arrachement d'atome d'hydrogène au carbone secondaire conduit à la formation d'un radical qui, après réarrangement et élimination d'une molécule d'acétonitrile, génère le produit désiré (schéma 4.13).

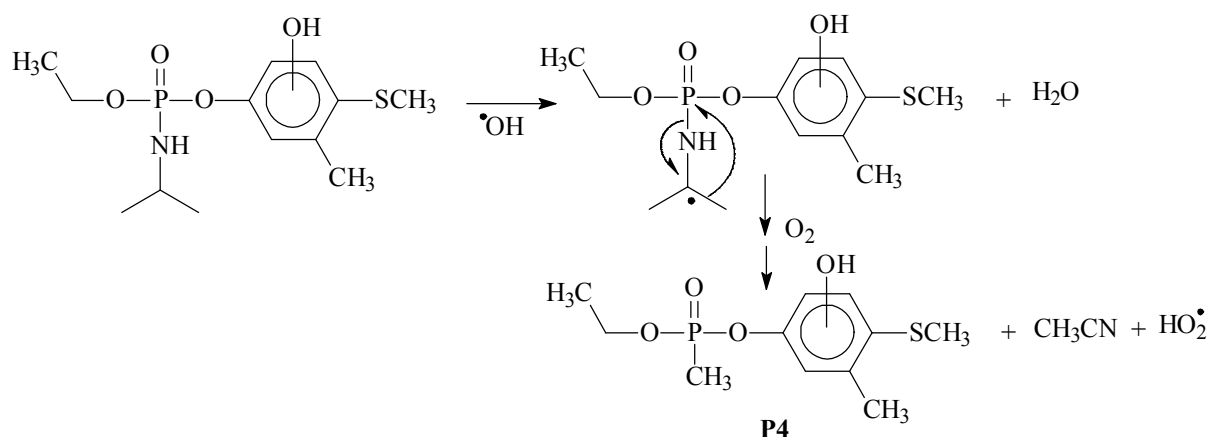


Schéma 4.13 : Mécanisme de formation du composé **P4**.

En conclusion, nous avons montré au cours de cette étude que le système fer(III)/Fer(II)/O₂/lumière est également efficace pour la dégradation totale des pesticides de types organophosphorés étudiés: fénamiphos et azinphos méthyle. L'étude analytique détaillée réalisée par LC/MS et LC/MS² sur le système **Fe(OH)²⁺**/fénamiphos, a permis l'élucidation des principaux photoproduits générés. Ils sont issus de plusieurs types de réactions :

- Hydroxylation du noyau aromatique.
- Réaction au niveau de la fonction amine avec perte du groupement isopropyl.
- Réactivité au niveau des substituants éthoxy et isopropyl de la chaîne latérale.

Conclusion générale

Cette étude a eu pour objectif essentiel de contribuer à une meilleure connaissance du système photoinducteur $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et à la réactivité du radical hydroxyle avec les pesticides de types sulfonylurées ou organophosphorés.

Dans un premier temps, l'étude de la dégradation des sulfonylurées par excitation UV du peroxyde a démontré, sans aucune surprise, une réelle efficacité du processus. La réaction met en jeu les radicaux hydroxyles qui ont été clairement mis en évidence et quantifiés sous irradiation continue et par photolyse laser. Le processus dépend de la concentration initiale du substrat, du pH et de la concentration du photoinducteur (H_2O_2). Ce dernier paramètre est crucial puisque le peroxyde d'hydrogène joue le double rôle : photoinducteur et piège de radicaux hydroxyles. Il n'y a donc aucun avantage à l'utiliser à de fortes concentrations. La présence dans le milieu de la plupart des ions inorganiques conduit à une inhibition partielle de la dégradation. A fortes concentrations, ils captent les radicaux hydroxyles pour générer d'autres radicaux moins réactifs. Dans le cas des ions étudiés, l'ordre de la réactivité est $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$. Cet aspect est très important à considérer lorsqu'il s'agit de traiter des eaux contaminées riches en ions inorganiques. Il est très important de noter que le peroxyde d'hydrogène a également pu être utilisé lors de l'excitation avec un simulateur solaire et ceci malgré son faible coefficient d'absorption molaire.

Lors de l'étude du comportement photochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ sous excitation à 365 nm et en simulateur solaire, la principale espèce réactive mise en jeu est le radical hydroxyle (mis en évidence par des méthodes directes et indirectes). En présence de composés organiques, une dégradation totale de ceux-ci a pu être obtenue et ceci pour des concentrations en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ variant de $1,0 \times 10^{-6}$ à $3,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Il y a donc une régénération in situ et sous irradiation du fer(III) dans la solution permettant de faire du système un réel système photocatalytique. L'objectif majeur du travail était donc, comme nous l'avons déjà souligné, d'étudier ce processus de régénération du Fer(III) à partir du Fer(II). Les différentes expériences entreprises ont

permis de montrer que cette régénération met en jeu non seulement le fer(II) mais également l'oxygène et la lumière. Nous avons conclu que, la présence simultanée du fer(III) à l'état de trace et du fer(II) joue un rôle clé. En effet, l'excitation du fer(III) permet la production d'états excités qui transfèrent l'énergie aux ions de fer(II). Ces derniers états excités de fer(II) réagissent avec l'oxygène moléculaire par un processus de transfert d'électrons pour générer du fer(III) et l'anion superoxyde. La solution se trouve ainsi enrichie en fer(III) au fur et à mesure de l'excitation. Un tel processus est observé aussi bien en lumière solaire qu'artificielle permettant au système fer(III)/Fer(II) d'être un excellent système photocatalytique.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux pesticides étudiés et plus particulièrement les sulfonylurées. Ces derniers possèdent un cycle hétérocyclique de type triazine connu pour être récalcitrant et qui en présence des radicaux hydroxyles conduit à la formation de l'acide cyanurique, très stable. Dans le cadre de ce travail et de manière incontestable, nous avons utilisé judicieusement la technique LC/MS et LC/MS² pour élucider les photoproduits formés. Nous avons montré que certaines sulfonylurées conduisent à un processus de scission du squelette triazinique. Cette réaction s'est produite avec le metsulfuron méthyle, le cinosulfuron et le thifensulfuron méthyle indiquant que le groupement aromatique n'est pas impliqué. Cependant, toutes les sulfonylurées ne conduisent pas à cette ouverture. Nous avons ainsi montré par des calculs théoriques au niveau B3LYP/6-31G (d,p) et en étudiant d'autres types de sulfonylurées que l'ouverture du cycle nécessite :

- une structure triazine.
- un groupement methoxy porté par le carbones 3 (et/ou 5) du squelette triazinique. Celui-ci subit une déméthylation afin de conduire à la formation d'un composé hydroxylé en position 3 (ou 5).
- Une fonction amine secondaire, adjacente au cycle triazine. Celle-ci permet par conjugaison, et également par les équilibres cétone-énoles, d'étendre la délocalisation à l'ensemble du pont sulfonylurée.

Cette scission est d'une grande importance pour permettre la minéralisation des solutions et ceci dans l'idée du traitement des eaux contaminées.

En perspective et toujours pour utiliser le système fer(III)/Fer(II) comme système de décontamination en phase homogène, nous envisageons d'étendre l'étude à la dégradation d'un mélange de composés organiques. En effet, la présence simultanée dans le milieu de plusieurs molécules différentes peut permettre une accélération de la dégradation et ceci par l'intervention de processus supplémentaire de transfert d'électron et/ou transfert d'énergie. Les produits formés seront ainsi différents de la situation où les composés ont été utilisés individuellement.

Bibliographie

1. <http://www.senat.fr>
2. Wei Zheng , R.-Y. Scott and Papiernik S.-K., Transformation Kinetics and Mechanism of the Sulfonylurea Herbicides Pyrazosulfuron Ethyl and Halosulfuron Methyl in Aqueous Solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2008**, 56 (16), pp 7367–7372.
3. <http://www.techno-science.net>
4. <http://www.ec.europa.eu>
5. J. Fournier, Chimie des pesticides. Nantes : Cultures et techniques ; Paris : Agence de coopération culturelle et technique, **1988**.
6. C. Gatignol and J.-C. Etienne, Rapport sur Pesticides et Santé. Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et *Technologiques*, **2010**, pp 262.
7. N. Bachiri, Secteur des produits pesticides au Maroc. Division de la Gestion Environnementale du Milieu Naturel, Direction de la Surveillance et de la Prévention des Risques, Département de l'Environnement, **2008**.
8. <http://www.efsa.europa.eu/fr>
9. S. SAYEN, E. GUILLON, *Transferts des produits phytosanitaires : du sol à l'eau. Techniques de l'Ingénieur*, **2010**.
10. R. Calvet, Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales. France Agricole, Paris (France), 2005.
11. C. Schummer , E. Mothiron, BM. Appenzeller, AL. Rizet, R. Wennig and M. Millet, Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environ Pollut.*, **2010**.
12. Boldt T.S. and Jacobsen C.S., Different toxic effects of the sulfonylurea herbicides metsulfuron methyl, chlorsulfuron and thifensulfuron methyl on fluorescent pseudomonads isolated from an agricultural soil. *FEMS Microbiology Letters*, **1998**. 161(1): pp 29-35.
13. De Lafontaine Y., Beauvais C., Cessna A.-J., Gagnon P., Hudon C. and Poissant L., Sulfonylurea herbicides in an agricultural catchment basin and its adjacent wetland in the St. Lawrence River basin. *Science of The Total Environment*, **2014**.
14. T. Reemtsma, L. Alder, and U. Banasiak, Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Research*, **2013**. 47(15): pp 5535-5545.
15. A. Ramesh, S. Sathiyarayanan, and L. Chandran, Dissipation of sulfosulfuron in water - Bioaccumulation of residues in fish - LC-MS/MS-ESI identification and quantification of metabolites. *Chemosphere*, **2007**. 68(3): pp 495-500.
16. P. Dornseiffer, Plan national de mise en œuvre de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants. Ministère de l'Environnement, Belgique, **2008**.
17. P. Perera B. Baudot, Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. Office des publications officielles des Communautés européennes, **2001**.
18. Agence de l'Eau de Rhin-Meuse, Procédés d'épuration des petites collectivités du bassin Rhin-Meuse. Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables, **2007**.
19. C. Bassompierre, Procédés à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. Institut National Polytechnique De Grenoble, **2007**.
20. <http://www.safewater.org>
21. S. Campins, Etude d'un procédé compact de traitement biologique aérobie d'effluents laitiers. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse: Toulouse, **2005**, pp 201.
22. C. Boutin, A. Lienard, J. Lesavre. Filières d'épuration pour petites collectivités : les cultures fixées sur supports fins. *Ingénieries-EAT*, **2000**, pp 3 -13.

23. A.K. Abdesslem, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. Universités Paris-Est et Tunis El Manar, **2008**, pp 169.
24. C. Burton, Traitements des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations. Editions Quae, **2007**, pp 41.
25. L. Sigg, Chimie des milieux aquatiques. Masson, Paris (1994) 5 ed. **2014**.
26. D. Hamel, R. Leblanc, S. Godbout, R. D. von Bernuth, J. Hill, Évaluation technico-économique d'un système de séparation liquide-solide des déjections à la source dans un bâtiment porcin et les impacts sur l'environnement. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement, **2004**, pp 81.
27. P.-M. Badot, G. Crini, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, **2007**.
28. E. Naffrechoux, N. Mazas and O. Thomas, Identification rapide de la composante industrielle d'une eau résiduaire. Environmental Technology, **1991**, Volume 12, Issue 4, pp 325-332.
29. P.-M. Badot, G. Crini, Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Universitaires de Franche-Comté, **2007**.
30. G.U. Buxton, C.L. Greenstock, W.C Helman et A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref., **1988**, pp 513-759.
31. D. Bonnefont-Rousselot, J. Delattre, J.-L. Beaudoux, Radicaux libres et stress oxydant : Aspects biologiques et pathologiques. Tec & Doc Lavoisier, 2007.
32. A.W. Johnson, Invitation à la chimie organique. Jones and Bartlett Publishers, Inc. 715, **1999**.
33. F. Zaviska, P.D.G. Mercier and J-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels Journal of Water Science, **2009**, pp 31.
34. L. Wojnárovits, E. Takács, Rate Coefficients of Hydroxyl Radical Reactions with Pesticide Molecules and Related Compounds: A Review. Radiation Physics and Chemistry, **1993**.
35. H. Gallard, and J. De Laat, Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂: Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). Chemosphere, **2001**, pp 405-413.
36. S. Rafqah, P. Wong-Wah-Chung, A. Aamili, Degradation of metsulfuron methyl by heterogeneous photocatalysis on TiO₂ in aqueous suspensions: Kinetic and analytical studies. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2005**, pp 50-59.
37. P. Mazellier, M. Sarakha, M. Bolte, Primary mechanism for the iron(III) photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. New journal of Chemistry, **1999**, pp 133-135.
38. M. Sarakha, A. Rossi, M. Bolte, Azidopentaammine cobalt(III) complex : a selective photo-oxidant of ortho-phenylphenol in aqueous solution. Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry, **1995**, 85, 231-237.
39. T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, P.-R. Maddigapu, C. Minero, D. Vione, Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, **2011**, 222, pp 70-76.
40. S. Chergui Bouafia and R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, **2007**, pp 163 – 170.
41. Mouchet S., Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau. Techniques de l'Ingénieur, **2012**, pp 28.
42. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, **1999**, pp 51-59.
43. M.C. Edlahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurés. Université de Marne-La-Vallée, **2004**, pp 174.

44. Contents pages: Fenton process. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **1894**, pp. P001-P008.
45. A.M. Senn, Y.M. Russo, M. I. Litter, Treatment of wastewater from an alkaline cleaning solution by combined coagulation and photo-Fenton processes. *Separation and purification technology*, **2014**, 132, pp 552-560.
46. F. Fdil, J.-J. Aaron, N. Oturan and M.A. Oturan, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyacétoïques en milieu aqueux. *Revue des sciences de l'eau*, **2003**, pp 21.
47. D. Hermosilla, M. Cortijo, and C.P. Huang, The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, pp 637-646.
48. I. Will, JEF Moraes, A. Teixeira, R. Guardani, C. Nascimento, Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, **2004**, pp 51-57.
49. S. Rafqah, A. Aamili, S. Nelieu L. Kerhoas J. Einhorn, G. Mailhot and M. Sarakha, Kinetics and mechanism of the degradation of the pesticide metsulfuron methyl induced by excitation of iron(III) aqua complexes in aqueous solutions: steady state and transient absorption spectroscopy studies. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2004**, pp 296-304.
50. S. Rafqah, G. Mailhot, and M. Sarakha, Highly efficient photodegradation of the pesticide metolcarb induced by Fe complexes. *Environmental Chemistry Letters*, **2006**, pp 213-217.
51. A.-J. Luna, O. Chiavone-Filho, Jr. Amilcar Machulek, J.-E.-F. de Moraes, C.-A.-O. Nascimento, Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. *Journal of Environmental Management*, **2012**, pp 10-17.
52. S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.A. Sanchezc Perez, S. Malato, Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water Research*, **2014**, pp- 23-31.
53. F. Chen, Y. Xie, J. He, J. Zhao, Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**, pp 139-146.
54. C. Catastini, S. Rafqah, G. Mailhot, M. Sarakha, Degradation of amitrole by excitation of iron(III) aquacomplexes in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, pp 97-103.
55. S. Andrianirinaravelo, G. Mailhot, M.Bolte, Photodegradation of organic pollutants induced by complexation with transition metals (Fe^{3+} and Cu^{+}) present in naturel waters. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1995**, pp 459-474.
56. M. Charles, Jr. Flynn, Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chemical Reviews*, **1984**, pp 31-41.
57. S. Belattar, Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène, *Chimie physique ET Analytique. Université Mentouri-Constantine*, **2009**, pp 153.
58. M.C. Lu, Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of geolithe. *Chemosphere*, **2000**, 40, pp 125-130.
59. M. B. Mc Bride and K.H. Kung, *Environ.Toxicol.and Chem.*,1991,10,441, **1991**.
60. J. Šima, J. Makáňová, Photochemistry of iron(III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**, 160, 161-189.
61. W. Feng, D. Nansheng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* **2000**, 41, pp 1137-1147.
62. B. C. Faust and J. Hoingé, Photolysis of $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment* **1990**, Vol. 24A, No.1, pp 79-89.
63. Faust, B.C. and R.G. Zepp, Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science & Technology*, **1993**. 27(12): p. 2517-2522.
64. B. C. Faust and J. Hoingé, Photolysis of $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain *Atmospheric Environment* Vol. 24A, No.1, pp. 79-89, **1990**.

65. N.Brand, G.Mailhot and M. Bolte, Degradation and photodegradation of tetraacetythylenediamine (TAED) in the presence of iron (III) in aqueous solution. *Chemosphere*, **1997**. Volume 34, pp 2637-2648(12).
66. N.Brand, G.Mailhot and M. Bolte, Degradation Photoinduced by Fe(III): Method of Alkylphenol Ethoxylates Removal in Water. *Environmental Science & Technology*, **1998**. 32(18): pp 2715-2720.
67. G. Mailhot, B. Anne-Line; M. Bolte, , Iminodiacetic acid degradation photoinduced by complexation with monometallic Iron III and bimetallic systems iron III and copper II. *Chemosphere*, **1995**. 30(9)(1729-1737).
68. M. Rodriguez, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez, S. Esplugas, Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (**2002**), pp 131-137.
69. O. Bajt, J. Zita, P. Novotná, J. Krýsa and J. Jirkovský , egradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution. *J. Sol. Energy Eng.* 130(4), **2001**, pp 239-248.
70. O. Abida, G. Mailhot, M. Litter and M. Bolte, Impact of iron-complex (Fe(III)-NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2006**, 5, pp 395-402.
71. C. Catastini, M. Sarakha, G. Mailhot, M. Bolte, Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions. *Sci Total Environ.*, **2002**, 298(1-3): pp 219-28.
72. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press, INC., **1997**.
73. S. Vilhunen, M. Vilve, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1-3): pp 776-782.
74. H.R. Sindelar, M.T. Brown, and T.H. Boyer, Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. *Chemosphere*, **2014**, pp 112-118.
75. S. Sarathy, and M. Mohseni, Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter. *Water Research*, **2010**, 44(14): p. 4087-4096.
76. A. Gure, F.-J. Lara, D. Moreno-González, N. Megersa, M. del Olmo-Iruela, A.-M. García-Campaña, Salting-out assisted liquid-liquid extraction combined with capillary HPLC for the determination of sulfonylurea herbicides in environmental water and banana juice samples. *Talanta*, **2014**. 127(0): p. 51-58.
77. Mokhbi, M. Korichi, H.-M. Sidrouhou, K. Chaouche, Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂, in *Technologies and Materials for Renewable Energy. Environment and Sustainability (TMREES14 - EUMISD)*, **2014**, p. 559-566.
78. O. M.Gonzalez Sanchez, J.A., O. Gonzalez Diaz, J. A.Herrera Melian, J. M. Dona Rodriguez, J. Pérez Pena, Detoxification of the herbicide propanil by means of Fenton process and TiO₂-photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, **2014**, pp 34-43.
79. S. Azizi, Phtooxydation de l'isoproturon 3-(4-isopropyl phényle)-1,1 dimetyl urée) par des espèces réactives intervenant en photocatalyse en solution aqueuse, *Chimie analytique physique*. **2009**, Université Mentouri: Constantine. p. 205.
80. J. Andersen, C. Han, Kevin O'Shea, Dionysios D. Dionysiou, Revealing the degradation intermediates and pathways of visible light-induced NF-TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 154-155, **2014**, pp 259-266.
81. A.-C. Affam, M. Chaudhuri, Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *J Environ Manage*. **2013**, pp160-5.
82. U. Cernigoi, U.-L. Stangar, P. Trebse, M. Sarakha, Determination of catalytic properties of TiO₂ coatings using aqueous solution of coumarin: Standardization efforts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**. Volume 201(2-3): pp 142-150.

83. D. Vildoza, C. Ferronato, M. Sleiman, J.-M. Chovelon, Photocatalytic treatment of indoor air: Optimization of 2-propanol removal using a response surface methodology (RSM). *Applied Catalysis B-environmental - Appl Catal B-Environ*, **2010**. vol. 94: pp 303-310.
84. D. Vildoza, R. Portela, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels. *Applied Catalysis B-environmental - Appl Catal B-Environ*, **2011**. vol. 107: pp 347-354.
85. B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolek, and J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 46 (4), pp. 639-669.
86. B. Langlais, D.A. Reckhow, D.R. drink, *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*. USA: Awwa Research Foundation and Lewis Publishers, Inc., **1991**, pp 11-132.
87. B. Legube, N. Karpel Vel Leitner, Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, **1999**. 53(1): p. 61-72.
88. H.S. Kim, Y.S. Ahn, M.K. Park , K.T. Chue, M.H. Han, Adsorption and desorption characteristics of zeolite impregnated ceramic honeycomb for VOC abatement. *Adsorption Science and Technology, Proceedings of the Third Pacific Basin Conference, Kyonju, Korea (2003)*, pp 286-290.
89. A. J. Colussi, Hui-Ming Hung, and Michael R. Hoffmann, Sonochemical Degradation Rates of Volatile Solutes. *J. Phys. Chem. A*, **1999**. 103, pp 2696-2699.
90. S. Kenneth, E. Suslick, *Ultrasound. Its Chemical, Physical, and Biological Effects*. Science., **1988**: pp 336.
91. C. Minero, Fe(III)-Enhanced Sonochemical Degradation Of Methylene Blue In Aqueous Solution. *Environmental Science & Technology*, **2005**. 39(22): pp 8936-8942.
92. J.-N. Aubertot, A. Carpentier, J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini, M. Voltz, *Pesticides, agriculture et environnement*. Institut National de la Recherche Agronomique, **2005**.
93. J. M. F. Martins, N. Chèvre, L. Spack, J. Tarradellas and A. Mermoud, Degradation in soil and water and ecotoxicity of rimsulfuron and its metabolites. *Chemosphere*, **2001**, vol. 45, num. 4-5, pp 515-522.
94. A.K. Sarmah, and J. Sabadie, Hydrolysis of Sulfonylurea Herbicides in Soils and Aqueous Solutions: a Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**. 50(22): pp 6253-6265.
95. E. Vulliet , C. Emmelin , M.-F. Grenier-Loustallot , O. Païssé , J.-M. Chovelon , Simulated Sunlight-Induced Photodegradations of Triasulfuron and Cinosulfuron in Aqueous Solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**. 50(5): pp 1081-1088.
96. S. Samanta, R.K. Kole, and A. Chowdhury, Photodegradation of metsulfuron methyl in aqueous solution. *Chemosphere*, **1999**. 39(6): pp 873-879.
97. E. Vulliet , C. Emmelin , and J.-M. Chovelon, Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonylureas. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**. 163(1-2): pp 69-75.
98. M.-M. Joshi, H.-M. Brown and J.-A. Romesser, Degradation of Chlorsulfuron by Soil Microorganisms. *Weed Science*, Vol. 33, No. 6 (Nov., **1985**), pp. 888-893.
99. S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown, and M. Hasib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, **2011**. 92(3): p. 311-330.
100. M. Elmo, J. Beyer, J. Michael, J. Duffy, S. Hay, and D. Sculuer, *Chemistry, degradation, and mode of action*. P.C Kearney and D.D.Kaufman ed. **1988**. 183.
101. Z. Ruan, S. Zhou , S. Jiang , L. Sun , Y. Zhai, Y. Wang , C. Chen , B. Zhao, Isolation and characterization of a novel cinosulfuron degrading Kurthia sp. from a methanogenic microbial consortium. *Bioresource Technology* **2013**, 147:pp 477-83.
102. J. Song, J. Gu, Y. Zhai, W. Wu, H. Wang, Z. Ruan, Y. Shi, Y. Yan, Biodegradation of nicosulfuron by a Talaromyces flavus LZM1. *Bioresource Technology*, **2013**, 140(0): pp 243-248.

103. N.-X. Wang, Q. Tang, G.-M. Ai, Y.-N. Wang, B.-J. Wang, Z.-P. Zhao, S.-J. Liu ? Biodegradation of tribenuron methyl that is mediated by microbial acidohydrolysis at cell-soil interface. *Chemosphere*, **2011**: p. 1098-1105.
104. G.-E. Schneiders, M.-K. Koeppe, M.-V. Naidu, P. Horne, A.-M. Brown, C.-F. Mucha, Fate of rimsulfuron in the environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1993**. 41(12): pp 2404-2410.
105. G. Boschin, A. D'Agostina, C. Antonioni, D. Locati, A. Arnoldi, Hydrolytic degradation of azimsulfuron, a sulfonylurea herbicide. *Chemosphere*, **2007**. 68(7): pp 1312-1317.
106. G. Boschin, Hydrolytic degradation of azimsulfuron, a sulfonylurea herbicide. *Chemosphere*, **2007**. 68(7): pp 1312-1317.
107. S. Horikoshi, and H. Hidaka, Non-degradable triazine substrates of atrazine and cyanuric acid hydrothermally and in supercritical water under the UV-illuminated photocatalytic cooperation. *Chemosphere*, **2003**. 51(2): pp 139-142.
108. S. Aziz, S. Dumas, M. El Azzouzi, M. Sarakha, J.-M. Chovelon, Photophysical and photochemical studies of thifensulfuron-methyl herbicide in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**. 209(2-3): pp 210-218.
109. Caselli, M., Light-induced degradation of metsulfuron-methyl in water. *Chemosphere*, **2005**. 59(8): pp 1137-1143.
110. M. Bottaro, P. Frascarolo, F. Gosetti, E. Mazzuccoa, V. Gianotti, S. Polati, E. Pollici, L. Piacentini, G. Pavese, M. Carla Gennaro, Hydrolytic and Photoinduced Degradation of Tribenuron Methyl Studied by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **2008**. 19(8): p. 1221-1229.
111. J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C.-M. Martínez, S. Navarro, Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight. *Chemosphere*, **2012**, 87(8): p. 954-961.
112. J. Fenoll, I. Garrido, P. Hellín, P. Flores, N. Vela, S. Navarro, Abatement kinetics of 30 Sulfonylurea herbicide residues in water by a photocatalytic treatment with semiconductor materials. *Journal of Environmental Management*, **2013**. 130(0): pp 361-368.
113. J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C.-M. Martínez, S. Navarro, Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight. *Chemosphere*, **2012**, 87(8): p. 954-961.
114. S. Rafqah, P. Wong-Wah-Chung, C. Forano, M. Sarakha, Photocatalytic degradation of metsulfuron methyl in aqueous solution by decatungstate anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2008**. 199(2-3): pp 297-302.
115. H. Floesser-Mueller and W. Schwack, Photochemistry of organophosphorus insecticides. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **2001**. 172: pp 129-228.
116. M.-H. Debouge, Ch. Jeuniaux, Bioaccumulation de trois insecticides organochlores (Lindane, Dieldrine et DDT) et des PCB chez plusieurs especes de fourmis [Hymenoptera-formicidae] en Belgique, *Entomophaga*, **1987**. 32(5): pp 551-561.
117. E.-A. Kozlova, P.-G. Smirniotis, and A.-V. Vorontsov, Comparative study on photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**. 162(2-3): pp 503-511.
118. P.-P. Kanekar, B.-J. Bhadbhade, N.-M. Deshpande, S.-S. Sarnaik, Biodegradation of organophosphorus pesticides *Proc, Indian natn Sci Acad.* B70 No. 1 pp 57-70 (**2004**).
119. B.-J. Bhadbhade, Plasmid-associated biodegradation of an organophosphorus pesticide, Monocrotophos, by *Pseudomonas mendocina*. *Biotechnology Letters*, **2002**. 24(8): pp 647-650.
120. M. Ménager, X.J. Pan, P. Wong-Wah-Chung, M. Sarakha, Photochemistry of the pesticide azinphos methyl and its model molecule 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one in aqueous solutions: Kinetic and analytical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2007**. 192(1): pp 41-48.

121. H. Mountacer, M. Sarakha, S. Rafqah, G. Voyard, et M. Sarakha, TiO₂ Photocatalysis of the Organophosphorus Fenamiphos: Insight into the Degradation Mechanism. 2013. SRN Environmental Chemistry Volume (**2013**), Article ID 319178, pp 8.
122. R.-A. Doong, and W.-h. Chang, Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **1997**. 107(1-3): pp 239-244.
123. Doong, R.-a. and W.-h. Chang, Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. Chemosphere, **1998**. 37(13): p. 2563-2572.
124. C. Shifu, and C. Gengyu, Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂; SiO₂/beads by sunlight. Solar Energy, **2005**. 79(1): pp 1-9.
125. P. Calza, C. Massolino, and E. Pelizzetti, Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using LC-MS technique. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2008**. 199(1): pp 42-49.
126. J. fenoll, P. Hellin, C.-M. Martinez, P. Flores, S. Navarro, Semiconductor oxides-sensitized photodegradation of fenamiphos in leaching water under natural sunlight. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**, 115-116(0): pp 31-37.
127. S. Foley, P. Rotureau, S. Pin, G. Baldacchino, J.-P. Renault, J.-C. Mialocq, Radiolysis of confined water : Production and reactivity of hydroxyl radicals. Communication in Angewandte chemie International Edition, **2004**. 44(1): pp 110-112.
128. G.-L. Newton and J.-R. Milligan, Fluorescence detection of hydroxyl radicals. Radiation Physics and Chemistry, **2006**. 75: pp 473-478.
129. G. Louit, S. Foley, J. Cabillic, H. Coffigny, F. Taran, A. Valleix, J.-P. Renault, S. Pin, The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography. Radiation Physics and Chemistry, **2005**. 72: pp 119-124.
130. The Pesticide Manual, British Crop Protection Council Publications, **2000**: pp 1250.
131. C.G. Zhou, D. Naiyun, W.-Y. Chu, W. Rong, S. Zhou, Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) degradation of mixed N-nitrosamines in water. Journal of Hazardous Materials, **2012**. 231-232(0): pp 43-48.
132. N.-A. Landsman, C.-N. Bradford, C.-R. Cox, J.-J. Kiddle, S.-P. Mezyk, Free radical chemistry of advanced oxidation process removal of nitrosamines in water Environ. Sci. Technol., **2007**. 41: pp 5818-5823
133. J. Weinstein and B.-H.-J. Bielski, Kinetics of the Interaction of HO₂ and O₂⁻ Radicals with Hydrogen Peroxide. The Haber- Weiss Reaction. Journal of the American Chemical Society, **1979**. 101 (1): pp 58-62.
134. W.-E.-MD. Christensen, R.-E.-MD Black, G.-A.-MD Woodward, Timmons, D. MD Otwell, Fatal oxygen embolization after hydrogen peroxide ingestion. Critical Care Medicine, **1992**. 20(543-544).
135. G.-V. Buxton, C.-L. Greenstock, W.-P. Helman and A.-B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O⁻) in Aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, **1988**. 17(2): pp 513-886.
136. B.-H.-J. Bielski, D.-E. Cabelli, R.-L. Arudi and A.-B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution. J. chem. Ref. Data, **1985**. 14 N. 4.
137. J. Staehelin, R.-E. Buehler and J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO₄) as chain intermediates. The Journal of Physical Chemistry, **1984**. 88(24): pp 5999-6004.
138. A. Prlitz, E.-J. Land and R.-W. Sloper, Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **1981**. 77,281.
139. M. Sarakha, P. Boule and D. Lenoir, Phototransformation of 2-phenylphenol induced in aqueous solution by excitation of nitrate ions. J. Photochem. Photobiol., A, **1993**. A 75(1): pp 61-5.

140. C. Richard, V. Delphine, J.-P. Aguer and F. Andreux, Transformation of monuron photosensitized by soil extracted humic substances: energy or hydrogen transfer mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**. 111(1-3): pp 265-271.
141. J.-P. Aguer and F. Andreux, Comparison of the photoinductive properties of commercial, synthetic and soil-extracted humic substances. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**. 103(1-2): pp 163-168.
142. H.-J. Benkelberg and P. Warneck, Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO₄⁻ Quantum Yields. *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**. 99(14): pp 5214-5221.
143. S. Rafqah, A. Aamili, S. Nelieu, L. Kerhoas, J. Einhorn, G. Mailhot and M. Sarakha, Kinetics and mechanism of the degradation of themetsulfuron methyl induced by excitation of iron(III) aqua complexes in aqueous solutions: steady state and transient absorption studies. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**. 3: pp 296-304.
144. M. Montalti, A.C. Luca Prodi and M. Teresa, *Handbook of Photochemistry*, Third Edition. CRC Press **2006**.
145. J.K. Hurley, N. Sinai, and H. Linschitz, Actinometry in monochromatic flash photolysis: the extinction coefficient of triplet benzophenone and quantum yield of triplet zinc tetraphenyl porphyrin. *Photochemistry and Photobiology*, **1983**. 38(1): pp 9-14.
146. J. H. Baxendale and J. Mage, The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. *Trans. Faraday Soc.*, **1955** 51: pp 205-213.
147. E.-S. Da Silva, P. Wong-Wah-Chung, H.-D. Burrows and M. Sarakha, Photochemical Degradation of the Plant Growth Regulator 2-(1-Naphthyl) acetamide in Aqueous Solution Upon UV Irradiation. *Photochemistry and Photobiology*. **2013**, 89(3): p. 560-570.
148. W.-P. Ting, M.-C. Lu, YH. Huang, The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of Hazardous Materials*, **2008**. 156(1-3): pp 421-427.
149. J. Arana, E. Tello Rendon, J.-M. Dona Rodríguez, J.-A. Herrera Melian, O. Gonzalez Díaz, J. Pérez Pena, Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, **2001**. 44(5): pp 1017-23.
150. C. Le Fur, B. Le Geret, P. de Sainte Claire, P. Wong-Wah-Chung, M. Sarakha, Liquid chromatography/electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the analysis of sulfaquinoxaline byproducts formed in water upon solar light irradiation. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **2013**. 27(6): pp 722-30.
151. R. Zabar, M. Sarakha P.Wah Wang, Chung, P. Trebse, Stability of Pesticides' Residues Under Ultraviolet Germicidal Irradiation. *Acta. Chim. Slov.*, **2011**. Vol.58, 2: pp 326-332.
152. B.-H.-J. Bielski, A.-O.-A., *J. Phys. Chem.*, **1977**. 81: pp 1048-1050.
153. P. Mazellier, M. Sarakha and M. Bolte, Primary mechanism for the iron(III) photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, **1999**. 23(2): pp 133-135.
154. Gaussian 09, R.C., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
155. G.-N.-R. Tripathi, and R.-H. Schuler, Time resolved resonance Raman spectra of anilino radical and aniline radical cation. *The Journal of Chemical Physics*, **1987**. 86(7): pp 3795-3800.

Listes des tableaux

Tableau 1.1 : Evolution du Tonnage des substances actives phytosanitaires en France (En Tonnes).....	16
Tableau 1.2 : Les principales familles chimiques et quelques exemples de pesticides.....	19
Tableau 1.3 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.	23
Tableau 1.4 : Constante de vitesse du radical hydroxyle avec certaines molécules organiques.	25
Tableau 1.5 : La classification des procédés d'oxydation avancée [42].....	29
Tableau 1.6 : Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysé par Fe^{II}/Fe^{III}	30
* : Constantes de second ordre en $mol^{-1} L s^{-1}$	30
Tableau 1.7 : Les caractéristiques de certains semi-conducteurs.	37
Tableau 1.8 : Les différentes formes des organophosphorés.	46
Tableau 1.9 : Cinétiques de dégradation des organophosphorées par différents systèmes.	50
Tableau 2.1 : les caractéristiques physico-chimiques du metsulfuron méthyle.	52
Tableau 2.2 : les caractéristiques physico-chimiques du cinosulfuron.	53
Tableau 2.3 : les caractéristiques physico-chimiques du thifensulfuron méthyle.....	53
Tableau 2.4 : les caractéristiques physico-chimiques du sulfometuron méthyle.	54
Tableau 2.5 : Caractéristiques physico-chimiques du chlorimuron éthyle.	54
Tableau 2.6 : les caractéristiques physico-chimiques du triflursulfuron méthyle.....	55
Tableau 2.7 : les caractéristiques physico-chimiques de l'azinsphos méthyle.	55
Tableau 2.8 : les caractéristiques physico-chimiques du fenamiphos.	56
Tableau 3.1 : Caractéristiques des spectres d'absorption UV du MTSM , TFSM et CNS en milieu acide (ép. : épaulement).....	71
Tableau 3.2 : Valeurs des paramètres Ka_1 , Ka_2 , ϵ_{BH_2} , ϵ_{BH^-} et $\epsilon_{B_2^-}$ obtenus par ajustement mathématique des données expérimentales.	76
Tableau 3.3 : Valeurs des paramètres pK_a des sulfonylurées obtenues à partir des données expérimentales et celles citées dans la bibliographie.	77
Tableau 3.4 : Réactions mises en jeu lors de l'excitation d'une solution de peroxyde d'hydrogène et les constantes de vitesses associées.....	79
Tableau 3.5 : Variation de la constante de vitesse de disparition de TFSM en fonction de la concentration initiale du pesticide. $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, $pH = 3,5$, excitation à 254 nm.	88
Tableau 3.6 : Variation de la constante de vitesse de disparition de TFSM en fonction de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène. $[TFSM] = 2,85 \times 10^{-5} mol L^{-1}$, $pH = 3,5$, excitation à 254 nm. L'intensité incidente de la source d'irradiation est de $1,4 \times 10^{14} photons cm^{-2} s^{-1}$	89
Tableau 3.7 : Constantes de vitesse de la réaction du radical carbonate avec les sulfonylurées déterminées par photolyse laser d'une solution de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-2} mol L^{-1}$) en présence d'hydrogénocarbonate ($0,1 mol L^{-1}$).....	95
Tableau 3.8 : Durée de demi-vie des sulfonylurées étudiées sous excitation en simulateur solaire (Suntest) du peroxyde d'hydrogène. $[H_2O_2] = 5,0 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, $[Sulfonylurée] = 3,0 \times 10^{-5} mol L^{-1}$, $pH = 3,5$	99
Tableau 3.9 : Rendement quantique de disparition de $[Fe(OH)]^{2+}$ déterminé par photolyse laser, $pH = 3,5$	106
Tableau 3.10 : Valeurs du rendement quantique de transformation du $Fe(OH)^{2+}$ obtenues dans le cadre de ce travail et celles répertoriées dans la littérature.	107

Tableau 3.11 : Constantes de vitesse de disparition du CNS , MTSM et TFSM sous excitation de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à différentes concentrations, à $[\text{sulfonylurées}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, excitation à 365 nm.	114
Tableau 3.12 : Constantes de vitesse de disparition des sulfonylurées en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. $[\text{sulfonylurée}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, excitation à 365 nm et en milieu aéré (une seule lampe).	119
Tableau 3.13: Constantes de vitesse de la dégradation des sulfonylurées sous excitation à 365 nm de mélanges aérés de $\text{Fe}(\text{II})/\text{sulfonylurée}$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de différentes concentrations de $[\text{Fe}(\text{III})]$. $\text{pH} = 3,5$; excitation à 365 nm (une seule lampe).	126
Tableau 3.14: Evolution de la constante de vitesse de disparition du sulfonylurée CNS en fonction de la concentration d'oxygène et de la concentration en $\text{Fe}(\text{III})$. Excitation à 365 nm de mélanges $\text{Fe}(\text{II})/\text{CNS}$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$ (une seule lampe).	127
Tableau 3.15: Constantes de vitesse de disparition de TFSM en fonction de la concentration initiale des ions chlorure.	129
$[\text{Fe}(\text{III})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TFSM}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$, excitation à 365 nm (une seule lampe).	129
Tableau 3.16 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire de MTSM et des photoproduits P1 à P6 obtenues par analyse LC/MS en mode ESI+ et ESI-. Le rapport $[\text{M}+\text{H}+2]^+ / [\text{M}+\text{H}]^+$ a été déterminé pour démontrer la présence ou non de l'atome soufre dans la structure chimique (l'abondance relative pour ^{34}S est de 4.44%).	135
* En mode ESI-, le rapport est donné pour $[\text{M}-\text{H}+2]^- / [\text{M}-\text{H}]^-$	135
Tableau 3.17 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI+/MS ² du $[\text{MTSM}+\text{H}]^+$ sous énergie de collision de 20 eV.	138
Tableau 3.18 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI-/MS ² du $[\text{MTSM}-\text{H}]^-$ sous énergie de collision de 20 eV.	140
Tableau 3.19 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS ² en mode ESI+ et ESI- du composé P5 sous énergie de collision de 20 eV.	144
Tableau 3.20 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI-/MS ² du composé P2 sous énergie de collision de 20 eV.	147
Tableau 3.21: Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS ² en mode ESI+ et ESI- du composé P6 sous énergie de collision de 20 eV.	150
Tableau 3.22 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des différents fragments obtenus en LC/ESI/MS ² en mode ESI+ et ESI- du composé P3 sous énergie de collision de 20 eV.	152
Tableau 3.23 : Masses exactes et calculées et la composition élémentaire des isomères hydroxylés au niveau du noyau aromatique en LC/ESI/MS en mode ESI+ et ESI- ainsi que les fragments majoritaires obtenus en LC/ESI/MS ² sous énergie de collision de 20 eV.	155
Tableau 3.24 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire de TFSM et des photoproduits $m/z = 391, 372, 390$ obtenues par analyse LC/MS en mode ESI-. Le rapport $[\text{M}-\text{H}+2]^- / [\text{M}-\text{H}]^-$ a été déterminé pour démontrer la présence ou non de l'atome soufre dans la structure chimique (l'abondance relative pour ^{34}S est de 4,44%).	162
Tableau 3.25 : Ouverture du squelette hétérocyclique des sulfonylurées.	180
Tableau 4.1: Effet de la concentration de H_2O_2 sur la constante de vitesse de disparition du FN et AZM . Excitation d'un mélange aéré $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}/\text{pesticide}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 3,5$; excitation Suntest.	190

Tableau 4.2: Constante de vitesse de la disparition du fénamiphos FN pour différentes concentration initiales de complexe aqueux de fer(III) ; ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ ; $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ et $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹). [Fe(II)] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [FN] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation à 365 nm, (une seule lampe).....	192
Tableau 4.3 : Masse exacte, masse calculée, composition élémentaire du FN et des photoproduits P1 à P4 obtenues par analyse LC/MS en mode ESI+.....	196
Tableau 4.4 : Masses exactes, masses calculées et les compositions élémentaires des différents fragments obtenus en LC/ESI+/MS ² du [FN+H] ⁺ sous énergie de collision de 20 eV.....	198

Listes des figures

Figure 1.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [40].....	29
Figure 1.2: Diagramme de distribution des complexes monomères d'une solution de Fe(III)= $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à 0,03 M [58].	32
Figure 1.3: Domaines d'existence des espèces de Fer(III) en fonction de la concentration et du pH de la solution à 298 K [59].	33
Figure 1.4 : Spectre d'absorption d'une solution fraîche de Fe(OH) ²⁺ = $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (à pH de 3,4), dans une cellule de 1 cm.	34
Figure 1.5 : Structure générale des sulfonylurées.....	40
Figure 1.6 : Evolution (en tonnes) des sulfonylurées commercialisées en France entre 2000 et 2004.....	41
Figure 1.7 : La disparition d'un sulfonylurée par photolyse directe et par photocatalyse par ZnO et TiO ₂	45
Figure 1.8 : Evolution (en tonnes) des organophosphorés commercialisés en France entre 2000 et 2004 [92].....	47
Figure 2.1 : le système d'irradiation en lumière polychromatique avec un maximum à 365 nm.	58
Figure 2.2 : le système suntest Atlas.....	60
Figure 2.3 : Spectre de la Suntest équipée des filtres Infrarouges et Ultra-violet.	60
Figure 2.4 : Droite d'étalonnage du TC.....	65
Figure 3.1 : Spectres d'absorption UV des sulfonylurées : Metsulfuron méthyle (MTSM), Thifensulfuron méthyle (TFSM) et Cinosulfuron (CNS); pH = 3,5.	70
Figure 3.2 : Evolution du spectre d'absorption du cinosulfuron (CNS), $6,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , en fonction du pH. Dans le domaine de pH : (A) 2,5-4,0 et (B) 4,3-8,0.	72
Figure 3.3 : Evolution des absorbances au niveau des points isobestiques à 224,5 et 222 nm. ..	73
Figure 3.4: Spectres d'absorption UV et caractéristiques spectroscopiques des trois formes : acide, « monodéprotonée » et basique de CNS.	74
Figure 3.5 : Evolution de l'absorbance de CNS à 236 et 221 nm en fonction du pH. Le tracé correspond à l'ajustement mathématique des données expérimentales à l'aide de l'équation à 5 paramètres donnée dans le texte.....	74
Figure 3.6 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène à la concentration de 0,1 mol L ⁻¹ et coefficients d'absorption molaires.....	78

Figure 3.7: Spectres d'absorption et spectres de fluorescence de l'acide téréphtalique (AT), $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , et l'hydroxy-téréphtalique (HT), $2,2 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ . $\lambda_{\text{excitation}} = 320$ nm.....	80
Figure 3.8 : Evolution du spectre de fluorescence sous excitation du mélange H ₂ O ₂ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) /acide téréphtalique ($4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) sous excitation à 254 nm ($\lambda_{\text{excitation}} = 320$ nm) à pH =3,5.....	81
Figure 3.9 : (A) Evolution de la concentration de l'hydroxytéréphtalique en fonction du temps d'irradiation. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ ; [AT] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , $\lambda_{\text{excitation}} = 254$ nm. (B) Variation de la vitesse initiale avec la concentration de peroxyde d'hydrogène ; [AT] = $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , $\lambda_{\text{excitation}} = 254$ nm, pH =3,5.	82
Figure 3.10 : (A) Evolution de l'absorbance à 500 nm (radical SCN ₂ ⁻) en fonction du temps obtenue par photolyse laser nanoseconde. (B) Spectre d'absorption visible obtenu après 250 ns. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [SCN ⁻] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation laser à 266 nm.	83
Figure 3.11: Evolution de la concentration du radical SCN ₂ ⁻ en fonction de l'énergie du laser à 266 nm. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [SCN ⁻] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5.	84
Figure 3.12 : (A) Evolution de l'absorbance à 350 nm (radical Cl ₂ ⁻) en fonction du temps obtenue par photolyse laser nanoseconde. (B) Spectre d'absorption UV obtenu après 250 ns. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [Cl ⁻] = $3,2 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation laser à 266 nm.	85
Figure 3.13 : Taux de conversion des sulfonuyllurées avec une concentration de $2,8 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ en solution en absence et en présence de H ₂ O ₂ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) avec et sans excitation à 254 nm après 40 minutes.	86
Figure 3.14 : (A) Evolution du chromatogramme HPLC en fonction du temps d'irradiation. (B) Cinétique de disparition de TFSM en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence de 2-propanol 0,1% (C) Tracé de Ln(C _t /C ₀) en fonction du temps d'irradiation. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation à 254 nm.	87
Figure 3.15 : Cinétique de disparition du TFSM sous excitation à 254 nm du peroxyde d'hydrogène. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation à 254 nm.	90
Figure 3.16 : Cinétique de disparition du TFSM sous excitation de H ₂ O ₂ en présence de différentes concentrations en ions chlorure. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation à 254 nm.	91
Figure 3.17 : (A) Décroissance du signal à 350 nm du radical Cl ₂ ⁻ en absence et en présence de TFSM . (B) Evolution de la constante de vitesse observée, k _{obs} , en fonction de la concentration de TFSM	93
Figure 3.18 : Dégradation de TFSM en présence et en absence d'hydrogénocarbonate ($1,0 \times 10^{-1}$ mol L ⁻¹). [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 8,0, excitation à 254 nm. (Le pH a été choisi afin de privilégier la présence des ions HCO ₃ ⁻).	94
Figure 3.19 : Cinétique de disparition du TFSM sous excitation de H ₂ O ₂ en présence d'ions nitrate ($5,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹). [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,8 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH = 3,5, excitation à 254 nm.	96
Figure 3.20 : Comparaison des constantes de vitesse de dégradation de TFSM en absence et en présence d'ions inorganiques sous excitation de peroxyde d'hydrogène ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) à 254 nm, pH=3,5 (dans le cas des ions carbonates, le pH est ajusté à 8,0).	97
Figure 3.21 : Cinétique de disparition du TFSM sous excitation à 254 nm du peroxyde d'hydrogène en présence et en absence d'acides humiques AH. [H ₂ O ₂] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , excitation à 254 nm, pH = 6,0.	98
Figure 3.22 : (A) Cinétique de disparition du TFSM sous excitation en simulateur solaire (Suntest) en présence de peroxyde d'hydrogène. [H ₂ O ₂] = $1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $2,85 \times 10^{-5}$	

mol L ⁻¹ , pH = 3,5. (B) Effet de la présence d'ions inorganiques et d'acides humiques (5,0 mg L ⁻¹) sur la vitesse de disparition de TFSM sous excitation de peroxyde d'hydrogène en Suntest.....	99
Figure 3.23 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de perchlorate de fer (III) à pH =3,4 et sa comparaison avec le spectre d'émission solaire. $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	101
Figure 3.24 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ de concentration de $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sous excitation à 365 nm à pH=3,4.	102
Figure 3.25 : Evolution la fluorescence du 7-hydroxycoumarine sous excitation du mélange $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4}$) /coumarine ($3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation à 365 nm à pH =3,5. $\lambda = 300 \text{ nm}$	103
Figure 3.26 : Variation de l'absorbance à 300 nm suite à l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5.....	104
Figure 3.27 : (A) Formation de l'état excité triplet de la benzophénone sous excitation laser à 355 nm d'une solution aérée à la concentration de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Diminution de l'absorbance d'une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ($1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous excitation laser à 355 nm.....	105
Figure 3.28 : Evolution du rendement quantique de transformation du $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, pH=3,5.....	107
Figure 3.29 : Evolution de l'absorbance à 500 nm lors de l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en absence (A) et en présence de thiocyanate d'ammonium ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (B). $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} : 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et à pH = 3,5.	108
Figure 3.30 : Ajustement exponentiel du profil cinétique de formation du radical $\text{SCN}_2\cdot$ suite à l'irradiation laser à 266 nm d'une solution de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de thiocyanate d'ammonium ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH = 3,5.	109
Figure 3.31 : Disparition du CNS ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) sous irradiation à 365 nm de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à pH =3,5 (système muni de 3 lampes).....	111
Figure 3.32 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation de Fer(III) $[\text{Fe}(\text{III})] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en présence et en absence de 2-propanol (0,1 %), $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).	112
Figure 3.33 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation de Fer(III) à différentes concentrations : $[\text{Fe}(\text{III})] = 1,0 \times 10^{-6}; 5,0 \times 10^{-6}; 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).....	113
Figure 3.34 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation de Fer(III) à différentes concentrations : $[\text{Fe}(\text{III})] = 5,0 \times 10^{-5}; 1,0 \times 10^{-4}; 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CNS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,5, excitation au Suntest.	115
Figure 3.35 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange $\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}; 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu aéré, désoxygéné et suroxygéné. pH = 3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).	116
Figure 3.36 : Disparition du CNS sous excitation de Fer(III) en milieu suroxygéné (A), aéré (B) et désoxygéné (C). $\text{Fe}(\text{III})/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / \text{CNS} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), pH = 3,5, excitation à 365 nm (une seule lampe).	116
Figure 3.37 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange $\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}/\text{CNS}$ ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}/5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène en milieu aéré, pH = 3,5, excitation à 365 nm (3 lampes).	118
Figure 3.38 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de Fe(II) ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à pH=3,0 et comparaison avec le spectre d'émission solaire.....	120
Figure 3.39 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange $\text{Fe}(\text{II})/\text{CNS}$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}; 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu aéré, pH = 3,5, excitation en Suntest	121

Figure 3.40 : Cinétique de disparition du CNS sous excitation du mélange Fe(II)/CNS; en fonction de la concentration initiale en fer(II). [CNS] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ . Milieu aéré, pH=3,5; excitation en Suntest.	122
Figure 3.41 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de Fer(II) ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹) sous irradiation au 365 nm. (A) solution aérée (B) solution désoxygénée (C) évolution de l'absorbance à 300 nm. pH = 3,5 (une seule lampe).	124
Figure 3.42: Evolution de la dégradation de CNS sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré de Fe(II)/CNS ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) en fonction du temps d'irradiation en présence de différentes concentrations de [Fe(III)]= $1,0 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$ et $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . pH = 3,5 ; excitation à 365 nm (une seule lampe).	125
Figure 3.43 : Evolution de la constante de vitesse de disparition des sulfonylurées en fonction de l'absorbance de la solution.	126
Excitation à 365 nm de mélanges aérés de Fe(II)/sulfonylurée ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) et variation de la concentration initiale de fer(III) : [Fe(III)]= $1,0 \times 10^{-6}$; $5,0 \times 10^{-6}$; $1,0 \times 10^{-5}$; $1,0 \times 10^{-4}$ et $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . pH = 3,5 ; excitation à 365 nm.	126
Figure 3.44: Disparition TFSM sous irradiation d'un mélange aéré de Fe(II)/ Fe(III) ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ / $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) en présence et en absence d'ions chlorure ($4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹). Excitation à 365 nm et à pH = 3,5 (une seule lampe).	128
Figure 3.45 : Evolution de la constante de vitesse de dégradation de TFSM en fonction de la concentration en ions chlorures. [Fe(III)]= $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , [Fe(II)] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ , [TFSM] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ ; pH = 3,5 ; excitation à 365 nm (une seule lampe).	129
(A).....	131
Figure 3.46 : (A)Chromatogramme HPLC obtenu lors de l'irradiation à 365 nm d'une solution aérée de [Fe(OH)] ²⁺ ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ / $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) en présence de MTSM (composé de référence) à la concentration de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ et TFSM à la concentration de ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹), pH =3,5.(B) Tracé ln([TFSM] ₀ / ([TFSM])) en fonction de ln([MTSM] ₀ /([MTSM])).	131
Figure 3.47 : Evolution de la dégradation de CNS sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré de Fe(III)/CNS ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ / $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) en fonction du temps d'irradiation après addition de quantités identiques de CNS. pH = 3,5 (une seule lampe).	132
Figure 3.48: (A) Chromatogramme HPLC d'un mélange [Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ , $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ et Metsulfuron méthyle (MTSM), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ à pH = 3,5 irradié à 365 nm. (B) TIC correspondant en ESI+.	134
Figure 3.49: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de [MTSM+H] ⁺ (A) and [MTSM-H] ⁻ (B) obtenus avec une énergie de collision de 20 eV.....	137
Figure 3.50 : (A) Structure chimique et (B) spectre d'absorption UV du composé P1.	141
Figure 3.51 : (A) Structure chimique de P4 . (B) spectre d'absorption UV du composé P4.	142
Figure 3.52 : (A) spectre d'absorption du composé P5 obtenu par DAD. Spectres MS ² en mode ESI+ (B) et ESI- (C) obtenus en utilisant une énergie de collision de 20 eV.	143
Figure 3.53 : Spectres MS ² en mode ESI- du produit P2 obtenu en utilisant une énergie de collision de 20 eV.	146
Figure 3.54: Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de [P6+H] ⁺ (A) and [P6-H] ⁻ (B) obtenus avec une énergie de collision de 20 eV.	149
Figure 3.55 : Détections sélectives des masses $m/z = 398$ en ESI+ et $m/z = 396$ en ESI-.....	154
Figure 3.56 : Spectre de masse LC/ESI+/MS ² des composés hydroxylés sur le noyau aromatique obtenu pour une énergie de collision de 20 eV.	156





Figure 3.57 : Evolution de la concentration des produits P₂ , P₅ et P₆ en fonction du temps d'irradiation. [Fer(III)] = 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [MTSM] = 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , milieu aéré, excitation à 365 nm, pH= 3,5.	158
Figure 3.58 : Evolution de la concentration du produit P₆ en fonction du pH. [Fer(III)] = 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [MTSM] = 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , milieu aéré, excitation à 365 nm.	160
Figure 3.59 : Chromatogramme LC/ESI/MS en mode négatif d'un mélange [Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ , 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ et Thifensulfuron methyl (TFSM), 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ à pH = 3,5 irradié à 365 nm.	161
Figure 3.60: Spectre LC/MS ² du TFSM en mode ESI ⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.	162
Figure 3.61 : Spectre LC/MS ² du composé <i>m/z</i> = 372 en mode ESI ⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.	163
Figure 3.62: Spectre LC/MS ² du composé <i>m/z</i> = 390 en mode ESI ⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.	164
Figure 3.63 : Spectre LC/MS ² du composé <i>m/z</i> = 391 en mode ESI ⁻ avec une énergie de collision de 20 eV.	165
Figure 3.64 : Evolution de la toxicité en fonction du temps l'irradiation mélanges [Fe(OH)] ²⁺ /sulfonylurée (3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) en milieu aéré à pH = 3,5 et sous excitation à 365 nm (une seule lampe).	166
Figure 3.65 : Minéralisation de solutions sulfonylurées sous excitation à 365 nm en milieu aéré et à pH = 3,5. Solution I: fer ^{III} /thifensulfuron, Solution II: fer ^{III} /thifensulfuron, Solution III: fer ^{III} /thifensulfuron/H ₂ O ₂ (une seule lampe).	168
Figure 3.66 : Addition d'une molécule d'eau à 1k⁺-H(N₁)---OH₂ (gauche) and 1k⁺-H(N₅)---OH₂ (droite) suivie d'un processus de déprotonation permettant d'obtenir des formes fermées () et ouvertes (). Les énergies en kcal mol ⁻¹ sont obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p). La structure fermée la plus stable de type cétone est utilisée comme référence. R est NH-SO ₂ -PhCOOCH ₃	177
Figure 3.67 : Addition d'une molécule d'eau à 1e⁺-H(N₇)---OH₂ (gauche) and 1e⁺-H(N₅)---OH₂ (gauche et droite) suivie d'un processus de déprotonation permettant d'obtenir des formes fermées () et ouvertes (). Les énergies en kcal mol ⁻¹ sont obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p). La structure fermée la plus stable de type cétone est utilisée comme référence. R est NH-SO ₂ -PhCOOCH ₃	178
Figure 4.1 : Evolution de la concentration du fénamiphos (FN) sous excitation à 365 nm d'un mélange aéré Fe(OH) ²⁺ /FN (3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) à pH = 3,5, (une seule lampe). ..	187
Figure 4.2 : Evolution de la constante de vitesse de dégradation des organophosphorés FN et AZM par excitation de solutions de concentrations différentes de Fe(OH) ²⁺ . Excitation à 365 nm et à pH = 3,5, (une seule lampe).	188
Figure 4.3 : Cinétique de disparition de FN (5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) sous excitation en Suntest de solutions aérées de Fe(OH) ²⁺ aux concentration initiales 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ pH = 3,5.	189
Figure 4.4 : Disparition du FN en fonction du temps d'irradiation en absence et en présence d'H ₂ O ₂ = (1,0x10 ⁻³ et 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹). Excitation d'un mélange aéré Fe(OH) ²⁺ /FN (3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) à pH = 3,5, excitation Suntest.	190
Figure 4.5 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN; en fonction de la concentration initiale en fer(II). [FN] = 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; [Fer(III)] = 1,0x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ; 5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; 3,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ; milieu aéré, pH=3,5; excitation en Suntest.	191

Figure 4.6 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹); en fonction de la concentration d'oxygène et en présence de [Fer(III)] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); pH=3,5; excitation en Suntest.....	193
Figure 4.7 : Cinétique de disparition du FN sous excitation du mélange Fe(II)/FN ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ /5,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹); en présence d'ions chlorures ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) et en présence de [Fer(III)] ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); pH=3,5; excitation en Suntest.....	194
Figure 4.8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange [Fe(H ₂ O) ₅ OH] ²⁺ , $3,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ et fénamiphos (FN), $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ à pH = 3,5 irradié à 365 nm.....	195
Figure 4.9 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de [FN+H] ⁺ obtenus avec des énergies de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.....	197
Figure 4.10 : Disparition du fragment [FN+H] ⁺ ($m/z = 304$) et formation des fragments $m/z = 276$; 262 ; 245 ; 234 ; 217 et 202 en fonction de l'énergie de collision.....	200
Figure 4.11 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de P1 obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV , (B) 20 eV.	201
Figure 4.12 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de P2 obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.	203
Figure 4.13 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de P3 obtenus avec une énergie de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.....	204
Figure 4.14 : Spectres de masse de la fragmentation LC/ESI/MS ² de P4 obtenus avec les énergies de collision de (A) 10 eV, (B) 20 eV et (C) 30 eV.....	206

Listes des schémas

Schéma 1.1 : Addition électrophile du radical hydroxyle.....	24
Schéma 1.2 : Transfert d'électron.....	25
Schéma 1.3 : Processus de piégeage du radical hydroxyle par le DMPD.....	27
Schéma 1.4 : Capture du radical hydroxyle (instable) pour générer un composé très stable et très fluorescent à partir d'un piège non ou peu fluorescent.....	28
Schéma 1.5 : Mécanisme de dégradation du métolcarb induite par excitation de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	35
Schéma 1.6 : Schéma simplifié de la formation en continu des radicaux hydroxyles par le procédé photo Fenton.....	35
Schéma 1.7 : Principe de la photocatalyse et les principales réactions primaires mises en jeu [77].....	37
Schéma 1.9 : Clivage du pont sulfonylurée.....	42
Schéma 1.10 : O- ou N -désalkylation des groupes au niveau du cycle aromatique.....	43
Schéma 1.11 : L'O-déméthylation au niveau du cycle triazinique au niveau du cycle triazinique.....	43
Schéma 1.12 : Réarrangement du pont de l'azimsulfuron en donnant 4,6-diméthoxy-N-[1-méthyl-4-(2-méthyl-2H-tétrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]-2-pyrimidinamine.....	43
Schéma 1.13 : mécanisme de dégradation de tribénuron méthyle par excitation solaire en solution aqueuse.....	45
Schéma 1.14 : Le mécanisme de biotransformation de MCP [119].....	48
Schéma 1.15 : Photoproduits issus de l'irradiation de l'aziphos méthyle.	49
Schéma 2.1 : Principe de l'appareillage de cinétique rapide.....	59
Schéma 2.2 : Eléments constitutifs d'un spectromètre de masse.....	62
Schéma 2.3 : Ionisation par Electronébullition Electrospray.	62
Schéma 2.4 : Réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la coumarine.....	65
Schéma 2.5 : Formule de l'acide téréphtalique.	66
Schéma 2.6 : Réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur l'acide téréphtalique.	66
Schéma 3.1 : Structure générale des sulfonylurées.....	69
Schéma 3.2 : Fonctions NH responsables des équilibres acido-basiques.	71
Schéma 3.3 : piégeage du radical hydroxyle par la coumarine.....	102
Schéma 3.4 : Formation des fragments 1a, 1d, 1c et 1h à partir de $[\text{MTSM}+\text{H}]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	139
Schéma 3.5 : Formation des fragments 1f à partir de $[\text{MTSM}+\text{H}]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	139
Schéma 3.6 : Formation des fragments 1g, 1b et 1e à partir de $[\text{MTSM}+\text{H}]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	140
Schéma 3.7 : Formation des fragments 1i, 1j, 1k et 1m à partir de $[\text{MTSM}-\text{H}]^-$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	141
Schéma 3.8 : Processus de formation des fragments $m/z = 153$ et 127 en mode ESI^+ et $m/z = 125$ en mode ESI^- à partir de $[\text{P5}+\text{H}]^+$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	145
Schéma 3.9 : Processus de formation des fragments $m/z = 299, 257, 143, 101$ en mode ESI^- et à partir de $[\text{P2}-\text{H}]^-$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	148
Schéma 3.10 : Processus de formation des fragments $m/z = 126, 84$ en mode ESI^- et à partir de l'ion $m/z = 143$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	148

Schéma 3.11 : Processus de formation du fragment $m/z = 128$ en mode ESI- et à partir de l'ion $m/z = 144$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	151
Schéma 3.12 : Processus de formation des fragments $m/z = 127$ et 85 en mode ESI- et à partir de l'ion $m/z = 144$ sous une énergie de collision de 20 eV.....	152
Schéma 3.13 : Processus de fragmentation du composé P3 en modes ESI+ et ESI- sous une énergie de collision de 20 eV.....	153
Schéma 3.14 : Processus de fragmentation des composés hydroxylés sur le noyau aromatique obtenu pour une énergie de collision de 20 eV.	157
Schéma 3.15 : Récapitulatif des structures chimiques des produits formés lors de l'irradiation du $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ à 365 nm ou sous excitation du peroxyde d'hydrogène à 254 nm en présence du metsulfuron méthyl.....	158
Schéma 3.16 : Formation des ions fragments issus de $[\text{TFSM-H}]^-$ à 20 eV.....	163
Schéma 3.17 : Formation de l'ion fragment $m/z = 125$	163
Schéma 3.18 : Formation des fragments issus du composé $m/z = 390$	164
Schéma 3.19 : Formation des fragments issus du composé $m/z = 391$	165
Schéma 3.20 : Système photocatalytique $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ [49, 54].	170
Schéma 3.21 : Enrichissement en Fer(III) sous excitation lumineuse.....	171
Schéma 3.22 : Mécanisme de formation du 2-amino-4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazine et du 2-(carbométhoxy) benzène sulfonamide.	172
Schéma 3.23 : Processus de scission du pont sulfonylurée.....	173
Schéma 3.24 : Mécanisme de formation des composés hydroxylés.	173
Schéma 3.25 : mécanisme de déméthylation.....	173
Schéma 3.26 : Mécanisme d'ouverture du cycle triazine.....	174
Schéma 3.27 : Equilibre cétone-énole de la structure de metsulfuron méthyle.....	175
Schéma 3.28 : Structures $1\mathbf{k}^+-\mathbf{H}(\mathbf{N}_1)---\mathbf{OH}_2$ (à gauche) and $1\mathbf{e}^+-\mathbf{H}(\mathbf{N}_7)---\mathbf{OH}_2$ (à droite) obtenues par des calculs au niveau B3LYP/6-31G(d,p).....	176
Schéma 3.30 : Réaction d'addition d'une molécule d'eau sur $1\mathbf{e}^+-\mathbf{H}(\mathbf{N}_7)---\mathbf{OH}_2$, $1\mathbf{e}^+-\mathbf{H}(\mathbf{N}_1)---\mathbf{OH}_2$ et $1\mathbf{e}^+-\mathbf{H}(\mathbf{N}_5)---\mathbf{OH}_2$. Seules les espèces de basses énergies sont représentées sur le schéma.....	179
Schéma 3.31 : Mécanisme d'ouverture du cycle triazine en milieu acide.....	182
Schéma 4.1 : Formation du fragment $m/z = 60$	198
Schéma 4.2 : Formation du fragment $m/z = 245$	199
Schéma 4.3 : Formation des fragments $m/z = 262$ et $m/z = 245$	199
Schéma 4.4 : Formation des fragments $m/z = 276, 258, 234, 217$ et 153.....	200
Schéma 4.5 : Formation du fragment $m/z = 60$ à partir de P1	202
Schéma 4.6 : Fragment $m/z = 292 ; 261 ; 233 ; 250$ à partir de P1 (Leur formation est identique à celle proposée pour $[\mathbf{FN}+\mathbf{H}]^+$	202
Schéma 4.7 : Formation du fragment $m/z = 171$ à partir de P1	202
Schéma 4.8 : Mécanisme de fragmentation du produit P3	205
Schéma 4.9 : Processus de fragmentation du produit P4	207
Schéma 4.10 : Mécanisme de formation du composé Hydroxylé (P1).....	208
Schéma 4.12 : Mécanisme de formation du composé P3	208
Schéma 4.13 : Mécanisme de formation du composé P4	209

Liste des abréviations

AOPs : les procédés d'oxydation avancée

DDT : le dichlorodiphényltrichloro-éthane

2,4-D : le 2,4-dichlorophenoxyacétique

PNUE : le programme des Nations Unies pour l'Environnement

POPs : les Polluants Organiques Persistants

DBO₅ : la demande biochimique en oxygène pendant 5 jours

DCO : la demande chimique en oxygène

RPE : la résonance paramagnétique électronique

DMPO : le 5,5-diméthylpyrrolidone-N-oxyde

Irradiations UV : les irradiations dans le domaine ultra-violet

Fe(OH)₂⁺ : les complexes de fer (III) aqueux

pH : le potentiel d'hydrogène

MTSM : le metsulfuron méthyle

TFSM : le thifensulfuron méthyle

AZM : l'azinphos méthyle

CNS : le cinosulfuron

FN : le fénamiphos

AChE : l'acétylcholinestérase

SFM : le sulfometuron méthyle

CM : le chlorimuron éthyle

TFM : le triflousulfuron méthyle

COT : le carbone organique total

COD : le carbone organique dissous

7-HC : le 7-Hydroxy-coumarine

AT : l'acide téréphtalique

HT : l'acide hydroxytéréphtalique

ép. : l'épaulement

pKa : la constante d'équilibre d'une réaction

C_t/C₀ : % de conversion

AH : les acides humiques

LMCT : transfert de charge du ligand vers le métal

A: absorbance

Φ: le rendement quantique

Résumé

Les différents rejets aqueux de types industriel, artisanal et/ou hospitalier, contiennent différents contaminants organiques ou inorganiques qu'il convient d'éliminer. Selon le type de l'industrie et de l'utilisation, ces rejets auront besoin de subir un ou plusieurs traitements. Il existe de nombreuses méthodes de traitement des eaux adaptées à chaque pollution et à chaque usage. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'une méthode peu onéreuse qui met en jeu les ions ferriques, ions ferreux, oxygène moléculaire et la lumière solaire ($\text{Fe(III)/Fe(II)/O}_2/h\nu$) pour induire la transformation de composés organiques appartenant à deux familles de pesticides : les sulfonylurées et les organophosphorés. L'objectif majeur de l'étude consiste à la compréhension du rôle des ions de fer(II) dans le processus photocatalytique largement reporté dans la littérature ainsi que d'identifier les principaux produits formés au cours du processus.

L'étude de la dégradation des sulfonylurées par excitation UV du peroxyde a démontré, sans aucune surprise, une réelle efficacité du processus. La réaction met en jeu les radicaux hydroxyles qui ont été clairement mis en évidence et quantifiés sous irradiation continue et par photolyse laser. Le processus dépend de la concentration initiale du substrat, du pH et de la concentration du photoinducteur (H_2O_2). La présence dans le milieu de la plupart des ions inorganiques conduit à une inhibition partielle de la dégradation. Dans le cas des ions étudiés, l'ordre de la réactivité est $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$. Cet aspect est très important à considérer lorsqu'il s'agit de traiter des eaux par le procédé UV/ H_2O_2 .

Lors de l'étude du comportement photochimique du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ sous excitation à 365 nm et en simulateur solaire, la principale espèce réactive mise en jeu est le radical hydroxyle. En présence de composés organiques, une dégradation totale a pu être obtenue et ceci même pour de faibles concentrations en complexe de fer(III) ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Il y a donc une régénération in situ et sous irradiation du fer(III). L'ensemble des expériences entreprises a permis de montrer que la régénération met en jeu non seulement le fer(II) mais également l'oxygène. La présence simultanée du fer(III) à l'état de trace et du fer(II) joue un rôle clé. En effet, l'excitation du fer(III) permet la production d'états excités qui transfèrent l'énergie aux ions de fer(II). Ces derniers états excités de fer(II) réagissent avec l'oxygène moléculaire par un processus de transfert d'électrons pour générer du fer(III) et l'anion superoxyde. La solution se trouve ainsi de plus en plus enrichie en fer(III) au fur et à mesure de l'excitation lumineuse.

Sur le plan analytique, nous avons utilisé la technique LC/MS et LC/ESI/MS² pour appréhender la structure chimique des photoproduits formés par l'étude précise des processus de fragmentation. Parmi toutes les réactions habituelles du radical hydroxyl (hydroxylation du noyau aromatique, scission du pont sulfonylurée et déméthylation), nous avons montré que certaines sulfonylurées conduisent, en milieu légèrement acide, à un processus de scission du squelette triazinique. Une telle réaction a également pu être confirmée par des études théoriques au niveau B3LYP/6-31G (d,p). La présence simultanée d'un groupement méthoxy et d'une amine secondaire adjacente au cycle triazine est une condition essentielle pour une telle ouverture. L'ouverture du cycle est une étape importante pour atteindre l'objectif de l'étude qui est d'obtenir la minéralisation des solutions et ainsi le traitement des rejets aqueux de types industriel, artisanal et/ou hospitalier.

Abstract

Waste waters resulting from industrial and artisanal activities as well as from hospital discharges contain numerous toxic organic and inorganic contaminants that require efficient treatment. In the present work, we employed various combinations of ferric and ferrous ions, oxygen, hydrogen peroxide and sunlight ($\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{h}\nu$) to induce the transformation of two pesticide families: sulfonylureas and organophosphorus. The main objective of the study was devoted to the role of iron(II) species in the whole transformation process and also to the elucidation of the generated byproducts.

In a first step, we used the system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{h}\nu$ as a preliminary process for the degradation of the pollutant. This allowed a complete and fast removal of sulfonylureas. The reaction mainly involves hydroxyl radicals that were identified and quantified by nanosecond laser photolysis technique. The process highly depends on the initial substrate concentration, pH and the concentration of the photoinductor (H_2O_2). The presence of inorganic ions that could be present in waste waters was shown to inhibit the degradation, in the following decreasing order: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-}$.

In a second step, the study of the photochemical behavior of the iron(III) aquacomplex, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, upon light excitation at 365 nm as well as by using a solar simulator also showed the generation of hydroxyl radical together with iron(II) species. A complete elimination of studied pesticides was obtained even at low concentrations of iron(III) complex ($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), indicating the high efficiency of the process. To gain insight into the degradation mechanism, the evolution of iron species upon irradiation was investigated in the absence and in the presence of molecular oxygen. The results suggested that a regeneration mechanism of iron(III) occurs through two consecutive steps. First, the excitation of iron(III) in trace concentrations, leads to the formation of iron(II) excited states through energy transfer process followed an electron transfer process that involves molecular oxygen and iron(II) excited state. As a conclusion, the solution becomes more and more enriched by iron(III) via the light excitation and in the presence of oxygen revealing the photocatalytic behavior of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$.

Within this work, a special attention was also devoted to the identification of products formed during the above photocatalytic process. This was performed by using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC/ESI/MS²). The close investigation of the fragmentation processes of the generated products, permitted the establishment of precise chemical structures. In addition to the classical degradation of sulfonylureas by hydroxyl radicals (hydroxylation of the aromatic ring, the scission of sulfonylurea bridge and demethylation) a ring opening of the triazine skeleton was also obtained. This was observed under acidic conditions and was clearly confirmed by theoretical studies at the B3LYP / 6-31G (d, p) level. This triazine scission was only obtained with sulfonylures that contain a methoxy group and a secondary amine adjacent to the triazine moiety. Such ring opening constitutes an important and fundamental step when decontamination or/and mineralization of waste waters are concerned.